

УДК 535.37; 539.1.04; 541.15

© 1992

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ В γ -ОБЛУЧЕННОМ KTiOPO_4

Б. В. Андреев

Исследованы процессы отжига радиационных парамагнитных центров (РПЦ) и центров окраски (ЦО) в γ -облученных монокристаллах KTiOPO_4 методами термолюминесценции (ТЛ), термостимулированных токов (ТСТ), ЭПР-спектроскопии и спектрофотометрии. Установлено, что полный отжиг всех РПЦ и восстановление оптического пропускания кристаллов во всем диапазоне прозрачности происходят при 430 К. Радиационно-термическая обработка кристаллов, заключающаяся в чередовании циклов „облучение (до $1 \cdot 10^4$ ГР) — отжиг (до 430 К)“, приводит к полному подавлению ТЛ во всем интервале температур от 77 до 380 К. При этом не меняется ни природа центров захвата, ответственных за образование устойчивых выше 270 К РПЦ и ЦО, ни их количество. Неизменными при такой обработке остаются и центры люминесценции при $T_{\text{комн}}$ — матричные Ti^{4+} -центры. Показано, что пик ТЛ при 330 ± 2 К связан с отжигом дырочных РПЦ типа PO_4^{2-} -центров, а пик ТСТ при 360 К — с отжигом электронных Ti^{3+} — РПЦ.

Монокристаллы KTiOPO_4 (КТР) являются представителями класса сегнетоэлектриков—суперионных проводников [1], что наряду с превосходным нелинейно-оптическими свойствами [2] обеспечивает стабильный интерес к ним исследователей. В настоящее время кристаллы КТР широко используются в составе различных лазерных систем, в частности систем на основе АИГ: Nd в качестве нелинейно-оптических преобразователей частот излучения. При этом одной из основных проблем КТР как удвоителя частот АИГ: Nd-лазеров является проблема так называемых серых треков (gray tracks) [2, 3] или потемнения кристаллов под воздействием лазерного излучения с $\lambda \leq 532$ нм. Исследование природы, условий стабилизации и трансформации (отжига) центров окраски (ЦО), ответственных за формирование окрашенных областей — серых треков, представляет поэтому актуальную задачу физико-химии КТР.

Исследования ЦО и парамагнетизма в КТР начались с изучения радиационных дефектов в γ -облученных кристаллах [4]. Радиационные парамагнитные центры (РПЦ) изучались также в рентгенооблученных образцах [5–7]. Природа ЦО и РПЦ, возникающих в КТР под действием лазерного излучения с $\lambda \leq 532$ нм, была исследована в работах [3, 8, 9].

Как было показано, в частности, в работах [8, 10], воздействие на КТР γ -квантов ^{60}Co , ускоренных электронов с энергией 1.3 и 5.5 МэВ, рентгеновского (поглощенные дозы $< 10^6$ ГР) и фото (лазерного) облучения ($\lambda \leq 532$ нм, допробные интенсивности) приводит лишь к образованию различных РПЦ и ЦО на дорадиационных (биографических) структурных дефектах матрицы, как собственных, так и примесных. Генерации новых дефектов структуры при таких воздействиях не происходит. Поэтому исходная биографическая дефектность конкретного кристалла КТР, например его микропримесный состав, будет в данном случае полностью определять весь спектр наводимых облучением центров. Качественного различия в природе ЦО и РПЦ, возникающих при подобных уровнях и видах воздействия, не наблюдается.

В настоящей работе впервые приводятся результаты исследования термолюминесценции (ТЛ) и отжига РПЦ и ЦО в γ -облученных кристаллах КТР.

1. Эксперимент

В работе изучались монокристаллы КТР, выращенные методом направленной кристаллизации из раствора в расплаве на ориентированную затравку [11]. В исследуемых образцах выборочно проводилось определение микропримесей методами нейтронно-активационного анализа, электронно-зондового и спектрально-эмиссионного лазерного микроанализа. ТЛ КТР исследовалась при линейном нагреве с постоянной скоростью $0.25 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ в интервалах температур 77—380, 270—380 и 270—530 К. Свечение регистрировалось, как правило, с поверхности (010) кристалла, обработанной как «для оптических измерений», площадью $\approx 0.5 \text{ cm}^2$. Образцы для ТЛ облучались либо в жидком азоте, либо при $T_{\text{комн}}$ на воздухе на γ -установке ^{60}Co до поглощенной дозы порядка $(1 \div 2) \cdot 10^4 \text{ ГР}$ (мощность дозы $13 \text{ ГР} \cdot \text{c}^{-1}$). Для определения параметров пиков ТЛ (порядок реакции, энергия активации E_7 , частотный фактор S и др.) был использован обобщенный метод Чена [12]. Дополнительно процессы отжига радиационных дефектов изучались методом термостимулированных токов (ТСТ) [13] в интервале температур 300—650 К (скорость линейного нагрева $0.15 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$). До облучения, сразу после облучения перед ТЛ и после ТЛ записывались спектры ЭПР (X -диапазон, 3.7—300 К) и оптического поглощения (200—1500 нм, 300 К).

2. Результаты и обсуждение

Как было установлено ранее [4, 7–10], в результате облучения в КТР стабилизируются при $T > 270 \text{ K}$ РПЦ двух основных типов: электронные РПЦ, связанные с Ti^{3+} , и дырочные РПЦ типа O^- -центров. Разновидностью последних при этом являются PO_4^{2-} и O^- —Al-центры. Каждому из этих РПЦ соответствует ЦО с полосой поглощения, попадающей в диапазон прозрачности кристалла, что и

Основные радиационные парамагнитные центры (РПЦ) и центры окраски (ЦО), возникающие при γ -, рентгено- и фотооблучении и стабильные при комнатной температуре в KTiOPO_4

Тип РПЦ	ЭПР-характеристики, температура регистрации	Полосы оптического поглощения соответствующего ЦО	Литературная ссылка
Электронные РПЦ $\text{Ti}^{3+} - \text{VO} - \text{Ti}^{4+}$	Синглеты с ССТС $g = 1.950 \div 1.9665$ $A_{\text{ISO}} = 5.5 \div 12.5 \text{ Гс}$ 77—330 К	$\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$ (полоса с переносом заряда [3]?)	[4]
Ti^{3+} -центры четырех видов А, В, С, D	Синглеты с СТС Сигнал А: $g = 1.7704 \div 1.9466$ 15—60 К	$\lambda_{\text{max}} = 490, 560 \text{ нм}$ ($d-d$ переход)	[3, 7]
Дырочные РПЦ PO_4^{2-}	Дублеты $g = 2.003 \div 2.012$ $A = 1.5 \div 9.5 \text{ Гс}$ 77—300 К	$\lambda_{\text{max}} = 380, 920 \text{ нм}$	[4, 7, 8]
O^- —Al	Секстеты $g = 2.0036 \div 2.0713$ $A = 8.5 \text{ Гс}$ 77—300 К	$\lambda_{\text{max}} = 503, 755 \text{ нм}$	[7–9]

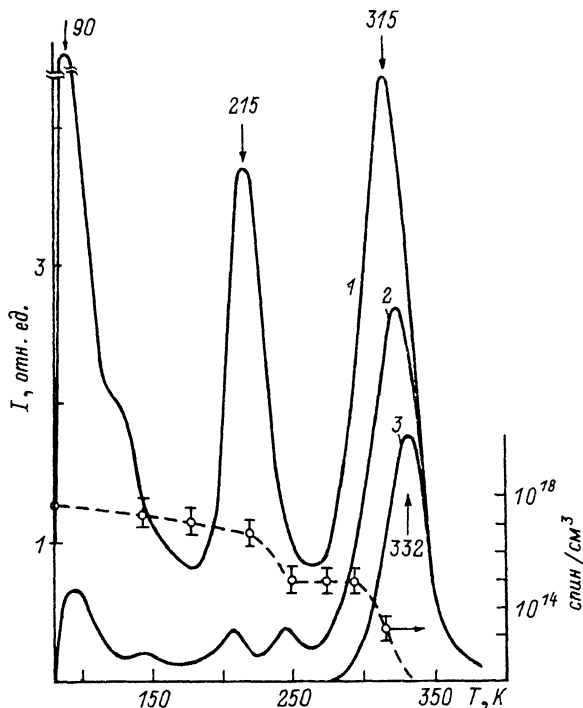


Рис. 1. Спектры ТЛ γ -облученного до дозы $1 \cdot 10^4$ ГР KTiOPO_4 .

1 — свежесоблюченный при 77 К образец, 2 — облученный при 77 К после радиационно-термической обработки, 3 — свежесоблюченный при 300 К. Штриховая линия — изохронный отжиг дырочных PO_4^{2-} -центров.

обуславливает формирование радиационно(фото)-индуцированного спектра дополнительного оптического поглощения (ДОП) в КТР (см. таблицу).

Характер накопления изученных радиационных дефектов в КТР имеет вид кривых с насыщением: число электронных (титановых) и дырочных (PO_4^{2-} и/или $\text{O}^- - \text{Al}$) центров растет пропорционально друг другу до поглощенной дозы порядка $5 \cdot 10^3$ ГР, а затем наблюдается насыщение вплоть до дозы $1 \cdot 10^7$ ГР. На уровне насыщения концентрация титановых центров типа $\text{Ti}^{3+} - \text{V}_0 - \text{Ti}^{4+}$ (V_0 — кислородная вакансия) [4] составляет величину порядка 10^{17} см^{-3} , а концентрация дырок в виде PO_4^{2-} — величину порядка 10^{18} см^{-3} (облучение при 77 К).

Термическая устойчивость наведенного оптического поглощения невелика — его отжиг начинается при комнатной температуре сразу же после облучения. В различных образцах КТР за первые сутки хранения при $T_{\text{комн}}$ отжигается порядка 60—80% наведенного поглощения по всему спектру ДОП без существенного изменения структуры последнего [4].

Спектр ТЛ впервые облученного кристалла (рис. 1) содержит три пика с T_m (температура максимума свечения данного пика), равной соответственно 90, 215 и 315 К. Самый интенсивный пик 90 К имеет плечо в районе 130 К. Абсолютная интенсивность свечения даже в таком свежесоблюченном образце настолько мала, что не позволяет исследовать его спектральный состав. Большая часть запасенной светосуммы высвечивается в низкотемпературных пиках при $T < 270$ К. Согласно [12], пику с $T_m = 215$ К соответствует второй порядок реакции рекомбинации с энергией активации $E_{215} = 0.41$ эВ; пик ТЛ с $T_m = 315$ К первого порядка с $E_{315} = 0.49$ эВ.

Сразу после облучения при 77 К КТР имеет характерную интенсивную темно-вишневую окраску. В спектре ЭПР при этом возникают и фиксируются

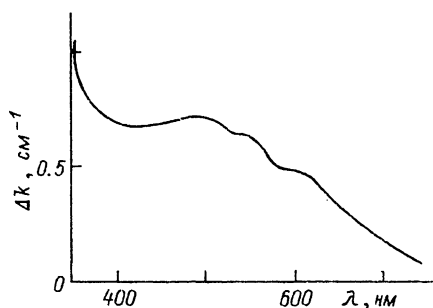


Рис. 2. Спектр дополнительного оптического поглощения γ -облученного при $T_{\text{комн}}$ КТiОРО₄ (доза $1 \cdot 10^4$ ГР).

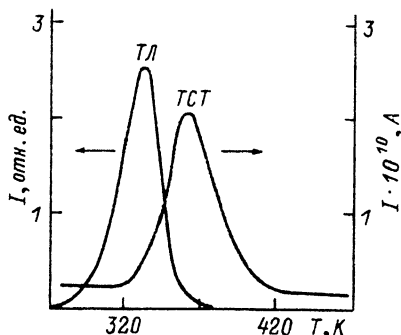


Рис. 3. Спектр ТЛ и ТСТ, сопровождающих отжиг RO_4^{2-} - и Ti^{3+} -центров соответственно, в γ -облученном при $T_{\text{комн}}$ КТiОРО₄.

Регистрация ТСТ в направлении оси x кристалла.

очень интенсивные сигналы различных дырочных O^- -центров, в частности RO_4^{2-} -центров, а также электронные Ti^{3+} -центры. После ТЛ до 380 К окраска практически исчезает (кристалл имеет еле заметное на глаз бледно-розовое окрашивание, которому соответствует незначительное поглощение в спектре ДОП в районе 500 нм), а по спектрам ЭПР фиксируется полный отжиг дырочных RO_4^{2-} -центров и значительное уменьшение концентрации РПЦ, связанных с Ti^{3+} . Окончательный отжиг всех РПЦ и исчезновение окраски (восстановление пропускания образца во всем видимом диапазоне) происходят при нагревании кристалла до 430 К.

Если впервые облученный кристалл после ТЛ от 77 до 380 К нагреть до 430 К, осуществив тем самым полный отжиг всех радиационно-наведенных дефектов, а затем, вновь облучив его при $T_{\text{комн}}$ на воздухе, регистрировать ТЛ от 270 К, то можно наблюдать пик с $T_m = 332$ К (рис. 1). Такому пику соответствует первый порядок реакции с энергией активации $E_{332} = 0.60$ эВ ($S = 1.2 \cdot 10^9$ с⁻¹). При этом общая запасенная светосумма будет составлять приблизительно 30% от таковой, высвечивающейся при $T > 270$ К в свежееоблученном в азоте образце.

Облученные при $T_{\text{комн}}$ кристаллы КТР имеют характерную розовую окраску, обусловленную присутствием ЦО, связанных с Ti^{3+} и RO_4^{2-} , а также с O^- —Al парамагнитными центрами (для образцов с повышенным содержанием Al) (рис. 2). После ТЛ от 270 до 380 К происходит частичное обесцвечивание таких кристаллов — образцы становятся бледно-розоватыми, наведенное оптическое поглощение отжигается приблизительно на 80% без значительного изменения структуры спектра ДОП. В то же время, по данным ЭПР, происходит полный отжиг RO_4^{2-} -центров, концентрация Ti^{3+} -центров частично уменьшается (до уровня порядка 10^{15} — 10^{16} см⁻³). Содержащиеся в некоторых образцах O^- —Al-центры при нагревании до 380 К практически не отжигаются. Полностью Ti^{3+} - и O^- —Al-центры отжигаются безызлучательно (при высокотемпературной ТЛ до 530 К свечения выше 380 К не обнаружено). Исчезновению Ti^{3+} -центров соответствует пик на кривой ТСТ с максимумом при 360 К (рис. 3). В необлученных и отожженных до 450 К после облучения образцах подобного пика не наблюдается. Но при этом такой пик регистрируется в облученных и подвергнутых ТЛ до 380 К кристаллах, т. е. в кристаллах, в которых остались Ti^{3+} -центры. Отжиг O^- —Al-центров (в тех образцах, где они присутствуют), хотя и начинается в том же температурном интервале, по-видимому, не связан с пиком ТСТ 360 К, так как последний наблюдался и в образцах, где не было таких O^- —Al—РПЦ. Экспериментально установлено, что O^- —Al-центры отжигаются при 420 К.

Таким образом, можно утверждать, что пик на кривой ТСТ с $T_m = 360$ К связан с отжигом электронных титановых центров, а пик ТЛ в районе 330 К соответствует отжигу дырочных PO_4^{2-} -центров. Последнее утверждение подтверждается также данными изохронного отжига PO_4^{2-} -центров (рис. 1): методом ЭПР регистрировалось относительное изменение концентрации дырочных центров в результате последовательных изохронных (по 10 мин) выдержек при фиксированных температурах в интервале 77—370 К.

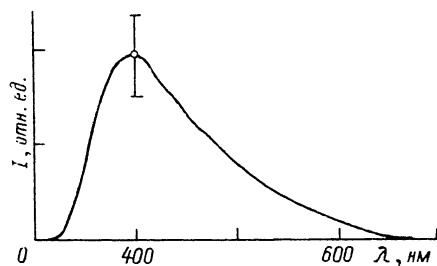
Радиационно-термическая обработка КТР, заключающаяся в чередовании циклов «облучение в азоте до $1 \cdot 10^4$ ГР, ТЛ от 77 до 380 К — нагревание на воздухе до 430 К» или «облучение на воздухе до $1 \cdot 10^4$ ГР, ТЛ от 270 до 380 К — нагревание до 430 К», приводит к следующим изменениям в спектрах ТЛ таких образцов. Интенсивность низкотемпературных пиков ТЛ падает, их доля в интегральной запасенной светосумме резко уменьшается уже в результате первого цикла обработки (облучение—отжиг). Это происходит на фоне общего снижения интенсивности свечения (уменьшения запасенной светосуммы) во всем интервале температур. Как следствие, в спектре ТЛ образца, подвергнутого нескольким циклам «облучение—нагрев», самым интенсивным является высокотемпературный пик в районе 330 К, в то время как в низкотемпературной области ($T < 270$ К) фиксируются четыре слабых максимума 90, 150, 206 и 245 К (рис. 1). Наличие максимумов ТЛ 206 и 245 К может свидетельствовать о сложной природе интенсивного пика с $T_m = 215$ К в свежеоблученных образцах. В дальнейшем при увеличении числа циклов «облучение—нагрев» низкотемпературное свечение (при $T < 270$ К) исчезает совсем и остается лишь слабый высокотемпературный максимум 330 К, падающий по интенсивности и в свою очередь также исчезающий. Таким образом, многократное повторение циклов «облучение (до $1 \cdot 10^4$ ГР)—нагрев (до 430 К)» приводит к полному подавлению ТЛ в кристаллах КТР. Однако по-прежнему в таких образцах под облучением возникают парамагнитные как электронные Ti^{3+} -, так и дырочные PO_4^{2-} - и O^- -Al-центры, что по-прежнему сопровождается окрашиванием. Существенных изменений в спектроскопических параметрах и концентрациях рассматриваемых радиационных центров в подобных образцах не наблюдалось.

Подавление ТЛ в данном случае может свидетельствовать либо о том, что наблюдаемая ТЛ не связана с отжигом упомянутых дефектов, либо о преобразовании в результате многократного облучения—отжига центров свечения так, что они перестают быть таковыми, или, другими словами, о преобразовании излучательных каналов рекомбинации в безызлучательные. Последнее, очевидно, выражает причину более общего характера, так как такое превращение излучательного канала в безызлучательный допускает ситуацию, когда центры свечения не изменяются, но передача на них возбуждения от центров рекомбинации затруднена.

Относительно низкотемпературных пиков ТЛ ($T < 270$ К) можно заключить, что они не связаны с отжигом обсуждаемых дефектов. Поэтому для выяснения их природы и причин подавления требуется специальное исследование, выходящее за рамки данной работы. Вероятно, низкотемпературная ТЛ в КТР обусловлена рекомбинационными процессами с участием РПЦ, описанных в работе [6] и устойчивых ниже 270 К. Пик ТЛ с $T_m = 330$ К, напротив, связан с отжигом PO_4^{2-} -центров. Спектральный состав свечения в этом пике изучить не удалось, так как даже в свежеоблученных образцах его интенсивность была для этого недостаточна. В силу этого прямых данных о природе центров люминесценции, сопровождающей рекомбинацию дырок PO_4^{2-} , получено не было. Однако, с другой стороны, при исследовании спектрального состава люминесценции КТР, возбуждаемой при комнатной температуре ^{90}Sr , ^{90}Y -источником, было установлено следующее. Спектр радиолюминесценции (РЛ) при $T_{ком}$ образцов необлученных,

Рис. 4. Спектр радиолоуминесценции KTiOPO_4 при комнатной температуре.

Разброс в интенсивностях свечения в максимуме различно обработанных образцов обозначен.



облученных до $1 \cdot 10^4$ ГР, многократно подвергнутых облучению—отжигу (до 430 К) и не обнаруживающих поэтому ТЛ, а также, образцов, нагретых до 1300 К на воздухе, представлен широкой и малоинтенсивной

полосой с максимумом свечения при $\lambda = 400$ нм (рис. 4). Форма и положение полосы практически идентичны для всех перечисленных образцов КТР. Незначительные изменения интенсивности свечения разных образцов вполне объясняются существующими между ними различиями в геометрии и массе. Это позволяет говорить о стабильности и однотипности центров люминесценции в КТР, обуславливающих свечение при комнатной температуре.

Согласно работам [14–16], в которых специально изучалась люминесценция KTiOPO_4 и изоморфных ему кристаллов RbTiOPO_4 , KTiOAsO_4 , KSnPO_4 и $\text{KTiOPO}_4 : \text{Nb}$, Ga , центрами, ответственными за наблюдаемое свечение, являются матричные титановые (+4) центры. Это случай так называемое d^0 -люминесценции [14]. Поэтому подавление ТЛ в районе 330 К в КТР, подвергнутых многократному облучению—отжигу, не связано с изменением природы центров свечения Ti^{4+} -центров, а, вероятно, обуславливается изменением каналов передачи возбуждения на эти центры, в результате чего энергия, выделяющаяся при рекомбинации PO_4^{2-} -дырок, не высвечивается на титановых центрах, а диссипирует в решетку.

В заключение отметим, что, очевидно, основной вклад в фото(радиационно)-индуцированное при $T_{\text{комн}}$ дополнительное оптическое поглощение в КТР вносят Ti^{3+} - и/или O^- — Al -центры в силу их повышенной по сравнению с PO_4^{2-} -центрами термической стабильности. Отжиг PO_4^{2-} -центров сопровождается термолюминесценцией с $T_m = 330 \pm 2$ К. Устойчивые при комнатной температуре Ti^{3+} - и O^- — Al -центры отжигаются безызлучательно при нагревании до 430 К, что сопровождается восстановлением оптического пропускания кристаллов по всему диапазону прозрачности (отжигом спектра ДОП). Это позволяет, вообще говоря, избежать эффекта фотоиндуцированного окрашивания кристаллов КТР в процессе генерации второй гармоники АИГ: Nd-лазеров (образования серых треков) посредством осуществления такого процесса при $T > 430$ К, что вполне допустимо с точки зрения соблюдения условий синхронизма в кристалле при температурах. К существенному повышению фото и лазерной стойкости кристаллов может также приводить дополнительная очистка КТР в процессе выращивания от примеси алюминия, как это было отмечено впервые в работе [9].

Термическая (нагревание в воздушной атмосфере до 1300 К) и радиационно-термическая обработка (циклы «облучение—отжиг до 430 К») полностью подавляет термолюминесценцию кристаллов, существенно не изменяя при этом ни качественно, ни количественно матричные центры захвата радиационно-индуцированных электронов и дырок, ответственные за образование стабильных РПЦ и ЦО. Неизменными при такой обработке остаются и центры свечения при $T_{\text{комн}}$ —матричные Ti^{4+} -центры. Выяснение природы низкотемпературных пиков ТЛ, а также причин их подавления требует дополнительного исследования.

Автор выражает благодарность Н. И. Павловой, В. А. Дьякову и В. А. Маслову за предоставленные для исследования монокристаллы КТР.

Список литературы

- [1] Воронкова В. И., Яновский В. К. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1988. Т. 24. № 12. С. 2062—2066.
- [2] Bierlein J. D., Vanherzeele H. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. V. 6. N 4. P. 622—633.
- [3] Roelofs M. G. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 12. P. 4976—4982.
- [4] Карасева Л. Г., Андреев Б. В., Громов В. В. и др. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1152—1155.
- [5] Маркелов А. А., Низамутдинов Н. М., Хасанова Н. М. и др. // Физика минералов и их синтетических аналогов. Казань, 1988. С. 63—73.
- [6] Scripsick M. P., Edwards G. J., Halliburton L. E. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 6. P. 2991—2994.
- [7] Andreev B. V., Efimov V. N. // Mod. Phys. Lett. B. 1992 (in press).
- [8] Андреев Б. В., Карасева Л. Г., Громов В. В. и др. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Л., 1991. Т. 3. С. 164—165.
- [9] Андреев Б. В., Дьяконов Г. И., Лян В. Г. и др. // Квантовая электроника. 1991. Т. 18. № 9. С. 1038—1040.
- [10] Andreev B. V., D'yakov V. A., Sorokina N. I. et al. // Solid St. Commun. 1991. V. 80. N 10. P. 777—781.
- [11] Довченко Д. Н., Дьяков В. А., Прялкин В. И. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1988. Т. 52. № 2. С. 225—230.
- [12] Chen R. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 1521—1541.
- [13] Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
- [14] Blasse G., Dirksen G. J., Brixner L. H. // Mat. Res. Bull. 1985. V. 20. N 8. P. 989—995.
- [15] Blasse G., Dirksen G. J., Brixner L. H. et al. // Mater. Chem. Phys. 1990. V. 25. P. 537—539.
- [16] Blasse G., Dirksen G. J., Brixner L. H. et al. // Mater. Chem. Phys. 1991. V. 27. P. 279—285.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
26 февраля 1992 г.