

# Метастабильное оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

© И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев\*, Б.В. Шульгин, М.К. Сатыбалдиева\*\*

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

\* Томский политехнический университет,  
634021 Томск, Россия

\*\* Иссык-Кульский государственный университет,  
722360 Каракол, Киргизия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2001 г.)

Представлены результаты исследования метастабильного оптического поглощения нелинейных кристаллов ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Методом абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что короткоживущее оптическое поглощение (КОП) данных кристаллов обусловлено оптическими переходами в дырочных *A*- и *B*-радикалах, кинетика релаксации оптической плотности контролируется процессом междодефектной туннельной рекомбинации с участием данных дырочных центров и электронных  $\text{H}^0$ -центров, представляющих собой нейтральные атомы водорода. При 290 К дырочные поляроны и  $\text{H}^0$ -центры совершают термостимулированную миграцию, которая не сопровождается выходом носителей заряда в зону проводимости или валентную зону. Медленные компоненты кинетики КОП с характерными временами от десятков миллисекунд до секунд отнесены к диффузионно-контролируемой аннигиляции водородных вакансий, ассоциированных с примесными или структурными дефектами.

Тетрагональные кристаллы дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)) и аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP)) (пространственная группа симметрии  $I\bar{4}2d$ ) входят в число сравнительно немногих нелинейных оптических материалов, используемых в промышленных лазерных системах [1,2]. Из известных в настоящее время кристаллов, обладающих большими электрооптическими коэффициентами, для модуляции света широко применяют лишь KDP, ADP и ниобат лития. Коротковолновая граница полосы оптической прозрачности кристаллов ADP и KDP лежит в области вакуумного ультрафиолета (УФ) и составляет 176 нм для KDP и 184 нм для ADP [3]. В сочетании с хорошими нелинейными свойствами это позволяет использовать их для эффективной генерации 3–5 гармоник мощных пикосекундных лазеров YAG:Nd или YLF:Nd.

Воздействие на кристаллы ионизирующей радиации или мощного лазерного излучения приводит к существенному изменению их диэлектрических свойств, оптических характеристик и структурного совершенства. Основным лимитирующим фактором при этом является оптическое поглощение кристалла, обусловленное формированием собственных дефектов решетки под действием излучения [4–6]. К числу наиболее изученных собственных дефектов кристаллов ADP и KDP, надежно идентифицированных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), относятся *A*-радикал ( $[\text{HPO}_4]^-$ ), представляющий собой дырку, локализованную на ионе кислорода вблизи водородной вакансии [7–9]; *B*-радикал ( $[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$ ), представляющий собой автолокализованную дырку (АЛД) [10,11], и электронный центр  $\text{H}^0$ , на основе междоузельного атома

водорода [10,12]. При 10 К идентифицированы полосы оптического поглощения (ОП) *A*- и *B*-радикалов [13,14]. При комнатной температуре все три дефекта являются метастабильными. Короткоживущее ОП (КОП) кристаллов KDP в видимой и ближней УФ-областях спектра наблюдались при воздействии мощного лазерного излучения ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) [4,6], а также при возбуждении электронным пучком [15,16]. Однако многие принципиальные вопросы, касающиеся природы КОП кристаллов ADP и KDP, остались невыясненными.

Цель настоящей работы — проведение детального исследования метастабильного оптического поглощения неактивированных кристаллов ADP и KDP методом абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком.

## 1. Детали эксперимента

В работе использованы монокристаллы ADP и KDP высокого оптического качества, выращенные в Иссык-Кульском государственном университете (г. Каракол, Киргизия) с использованием технологии, описанной в [17]. Образцы были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок  $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}$  с полированными плоскостями, перпендикулярными кристаллографической оси *c*.

Подробное описание экспериментальной установки и особенностей метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением приведено в [18]. Регистрацию наведенного оп-

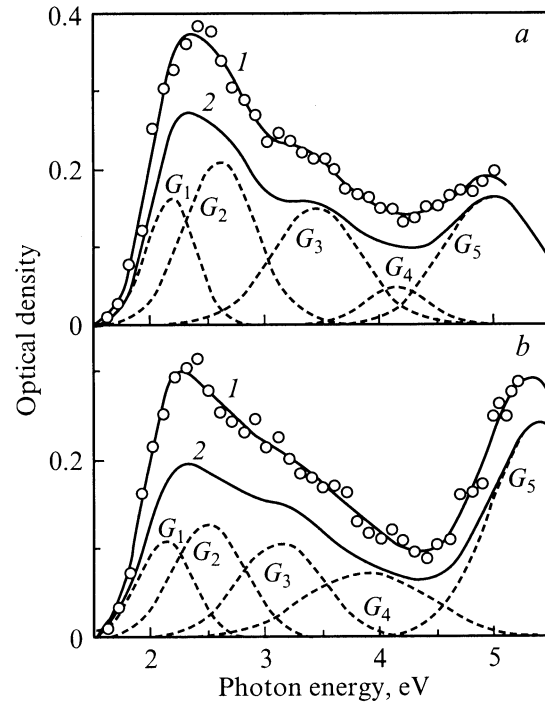
тического поглощения и люминесценции в спектральной области 1.2–5.5 eV проводили фотоэлектрическим методом по схеме полного внутреннего отражения с использованием монохроматора МДРЗ со сменными решетками 1200 и 600  $\text{mm}^{-1}$ , фотоумножителя ФЭУ-97 или ФЭУ-83 и запоминающего осциллографа С8-12. По результатам измерений при различных значениях длин волн восстанавливали полный спектр оптического поглощения (люминесценции). Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов, состоящий из генератора импульсного напряжения (ГИН), собранного по схеме умножения Аркадьева-Маркса, системы вывода пучка электронов и системы запуска ГИНа. Параметры ускорителя: средняя энергия электронов 0.25 MeV, длительность импульса регулируется срезанием заднего фронта импульса в пределах (3–20) ns, плотность тока в импульсе варьируется от 10 до 1000  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , максимальная энергия в импульсе 0.16  $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Возбуждение проводили импульсами энергией 23% от максимальной. Пучок электронов выходил через алюминиевую фольгу толщиной  $\sim 30 \mu\text{m}$  непосредственно в откачиваемый объем криостата с кварцевыми окнами, жестко соединенного с выходным фланцем ускорителя. В качестве источника зондирующего света в области времен затухания до 20  $\mu\text{s}$  использовали импульсную лампу ИНП-5·50, а при изучении более длительных процессов — лампы КГМ12-100 и ДДС-30, питаемые стабилизированным постоянным напряжением.

В качестве дополнительного источника возбуждения использовали лазер ИАГ:Nd с удвоителем частоты на кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Выходные параметры оптического импульса были  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $\tau = 30 \text{ ns}$ ,  $P = 8 \text{ mJ}$ , электрический вектор перпендикулярен оптической оси  $c$  кристалла.

Для анализа поляризации применяли призму Франка-Рихтера. Степень поляризации оценивали по формуле  $P = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$ , где индексы  $\parallel$  и  $\perp$  соответствуют ориентации электрического вектора зондирующего света параллельно или перпендикулярно оптической оси кристалла.

## 2. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены времяразрешенные спектры КОП кристаллов ADP и KDP, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения и спустя 10  $\mu\text{s}$ . Спектры обоих кристаллов сходны по структуре и состоят из двух групп частично перекрывающихся полос гауссовой формы в областях спектра 1.5–4.5 и 4.5–5.5 eV. В табл. 1 приведены параметры этих полос. Анализ рис. 1 и табл. 1 свидетельствует, что КОП кристаллов ADP и KDP обусловлено, по всей видимости, одними и теми же релаксационными процессами. Все полосы времяразрешенных спектров КОП демонстрируют медленное монотонное затухание наведенной оптической



**Рис. 1.** Спектры КОП кристаллов ADP (a) и KDP (b) при 290 K измеренные сразу после окончания импульса возбуждения (1) и спустя 10  $\mu\text{s}$  (2). Кружки — экспериментальные точки, сплошные линии — результат аппроксимации суммой гауссианов  $G_1$ – $G_5$ .

плотности. Однако можно отметить, что коротковолновая часть спектра 4.5–5.5 eV затухает несколько медленнее. Это свидетельствует о том, что КОП в длинноволновой и коротковолновой областях спектра обусловлено различными центрами окраски.

Используя формулу Смакулы, оценим сечение оптического поглощения и концентрацию  $n(t)$  оптически активных центров в момент времени  $t$

$$\sigma = \frac{k(t)}{n(t)} = \frac{n^3}{(2n^2 + 1)^2} \cdot \frac{f \cdot 10^{-15}}{1.077 \cdot \Delta}, \quad (1)$$

где  $k(t)$  и  $\Delta$  — коэффициент поглощения в максимуме и полуширина полосы ОП,  $f$  — сила осциллятора,  $n$  — показатель преломления. Для обоих кристаллов  $\sigma \approx 1.04 \cdot 10^{-16} f / \Delta$ . Полагая  $f = 0.1$ , для самой длинноволновой полосы ОП кристаллов ADP и KDP получим оценку величины сечения поглощения  $\sigma \approx 4.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Связь между концентрацией центров и величиной оптической плотности  $D(t)$  в максимуме полосы ОП определяется соотношением

$$n(t) = \frac{\ln 10}{\sigma \cdot l} \cdot D(t), \quad (2)$$

где  $l$  — эффективный оптический путь в слое наведенного оптического поглощения толщиной около 50  $\mu\text{s}$ . Для  $7^\circ$  геометрии измерений  $l = 2 \times 0.05 \text{ mm} / \sin 7^\circ = 0.8 \text{ mm}$ . Результаты оценки концентрации центров для

**Таблица 1.** Параметры спектров КОП кристаллов ADP и KDP

Параметр	Кристалл			
	ADP		KDP	
	$D_{max}$	$D (10 \mu s)$	$D_{max}$	$D (10 \mu s)$
$E_{m1}$	2.15	2.16	2.11	2.11
$\Delta E_1$	0.45	0.44	0.46	0.48
$D_{m1}$	0.13	0.09	0.10	0.07
$E_{m2}$	2.56	2.59	2.52	2.49
$\Delta E_2$	0.60	0.63	0.64	0.63
$D_{m2}$	0.21	0.17	0.16	0.10
$E_{m3}$	3.33	3.42	3.12	3.12
$\Delta E_3$	0.79	0.79	0.75	0.75
$D_{m3}$	0.21	0.15	0.12	0.10
$E_{m4}$	4.09	4.13	3.82	3.89
$\Delta E_4$	0.64	0.55	1.09	1.09
$D_{m4}$	0.07	0.03	0.15	0.10
$E_{m5}$	4.95	4.98	5.32	5.40
$\Delta E_5$	0.86	0.86	0.88	0.88
$D_{m5}$	0.20	0.18	0.32	0.26

Примечание.  $D_{max}$  и  $D(10 \mu s)$  — спектры КОП, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения и спустя  $10 \mu s$ ;  $E_m$ ,  $\Delta E$  и  $D_m$  — положение максимума (eV), полуширина (eV) и амплитуда соответствующей элементарной полосы  $G_1-G_5$ .

**Таблица 2.** Параметры кинетики КОП в полосе при 2.2 eV

Параметр	Кристалл		
	ADP	KDP	KDP
Мощность пучка, %	23	12	23
$A$	0.358	0.397	0.677
$p$	0.155	0.200	0.117
$t_h, s$	0.015	60	2
$D_h$	0.099	0.036	0.034
$t_0, ns$	124	114	126
$n(t_0), 10^{17} cm^{-3}$	3.0	1.3	3.0
$D(t_0)$	0.47	0.20	0.47
$\sigma_0, GHz$	54	1000	1000
$a^3 \times N, 10^{-5}$	4.30	1.91	3.11
$N, 10^{19} cm^{-3}$	4.3	1.9	3.1

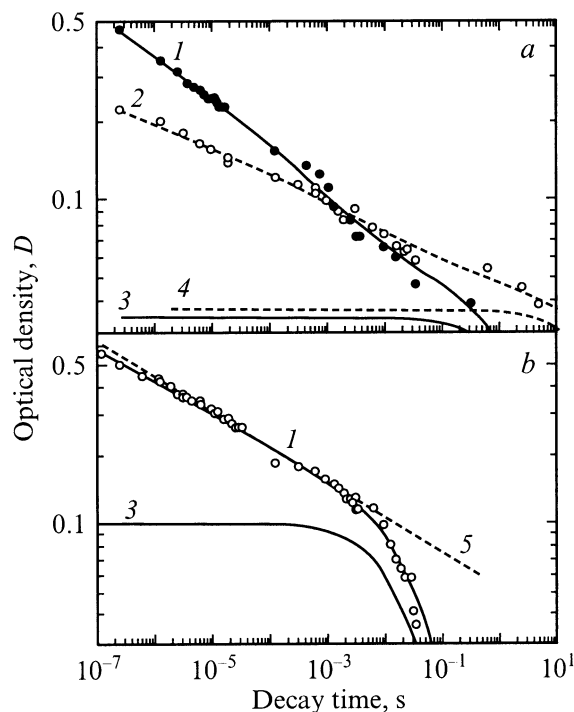
Примечание.  $A$  и  $p$  — параметры формальной аппроксимации кинетики  $-\log(D) = A + p \cdot \log(t)$ , где  $t$  — время в микросекундах;  $t_0$  — начало регистрации кинетики;  $n(t_0)$  и  $D(t_0)$  — концентрация центров ОП и оптическая плотность в момент времени  $t_0$ .  $D_h$  и  $t_h$  — параметры аппроксимации медленного компонента  $D = D_h / (1 + t/t_h)$ . Параметры модели туннельной перезарядки дефектов:  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $a$  — половина радиуса Бора дефекта;  $N$  — концентрация дефектов.

длинноволновой полосы ОП ADP и KDP приведены в табл. 2. Отметим, что при увеличении мощности электронного пучка не отмечено эффекта насыщения, что может свидетельствовать о непримесной природе центров окраски.

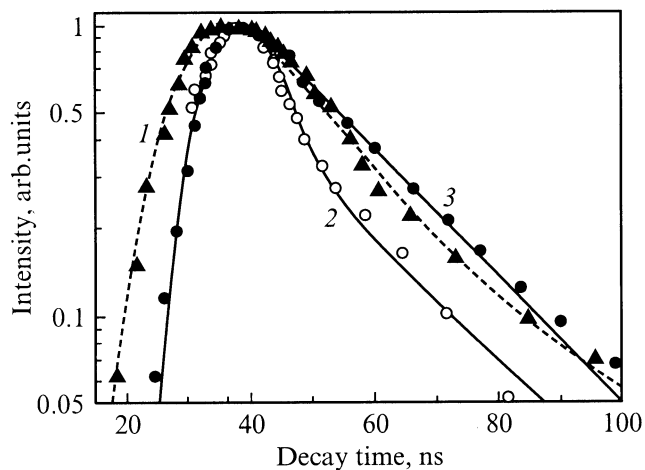
На рис. 2 представлены экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов ADP и KDP при различных условиях возбуждения. Анализ этих данных показал, что при 290 К медленная монотонная релаксация наведенной оптической плотности происходит в широкой (6–8 декад) временной области, однако динамический диапазон ее изменения сравнительно невелик. При этом можно выделить две временные области, отличающиеся законом затухания. В микро- и миллисекундной области экспериментальные кривые на протяжении 4–5 декад времени затухания хорошо спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 2) и могут быть формально описаны линейной зависимостью

$$-\log D(t) = A + p \cdot \log t. \quad (3)$$

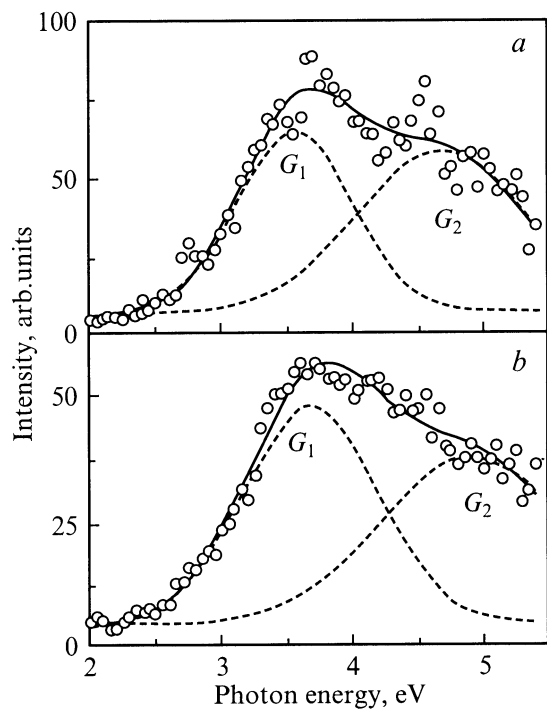
Это предполагает степенную зависимость оптической плотности от времени  $D(t) \sim t^{-p}$ . Параметры аппроксимации  $A$  и  $p$  представлены в табл. 2, из которой следует, в частности, что показатель степени  $p$  зависит от типа кристалла и изменяется от 0.117 до 0.200 при возрастании мощности возбуждения. При больших временах затухания кинетика КОП также описывается прямой (3), но с  $p \approx 1$ , что предполагает гиперболическую



**Рис. 2.** Кинетика затухания КОП в полосе 2.2 eV кристаллов KDP (a) и ADP (b) при 290 К после возбуждения электронным пучком 23 (1, 3, 5) и 12.3% (2, 4) мощности. Кружки — экспериментальные точки, сплошные и штриховые линии — теоретические зависимости. Кривые (3, 4) — расчетный вклад медленного компонента.



**Рис. 3.** Кинетика затухания ИКЛ в полосах 2.2 (1, 2) и 4.6 eV (3) кристаллов KDP (1) и ADP (2, 3) при 290 К.



**Рис. 4.** Спектры ИКЛ кристаллов ADP (a) и KDP (b) при 290 К. Кружки — экспериментальные точки, сплошные линии — результат аппроксимации суммой гауссианов  $G_1$  и  $G_2$ .

скую зависимость первого порядка

$$D(t) = \frac{D_h}{1 + t/t_h}, \quad (4)$$

где  $D_h$ ,  $t_h$  — начальная концентрация и период полураспада дефектов, обуславливающих данный компонент кинетики затухания КОП. Наиболее отчетливо гиперболический компонент проявляется для кристалла ADP при  $t > 10$  ns, однако численная обработка кинетики КОП

KDP также свидетельствует о наличии этого компонента (рис. 2).

Измерения в поляризованном свете показали, что полоса КОП при 2.2 eV обнаруживает сравнительно небольшой оптический дихроизм. Степень поляризации КОП, измеренная сразу после окончания импульса возбуждения, составляет около  $-0.1$  (ADP) и  $-0.2$  (KDP).

При каскадном возбуждении через некоторое регулируемое время задержки после окончания действия импульса электронов осуществляли дополнительное возбуждение мощным оптическим импульсом в полосе при 1.9 eV. Однако никаких изменений в кинетике КОП кристаллов ADP и KDP при каскадном возбуждении не было выявлено.

Возбуждение кристаллов ADP и KDP электронным пучком при 290 К приводит к вспышке катодолуминесценции с характерным временем затухания около 20 ns, что сопоставимо с длительностью импульса возбуждения (рис. 3). Люминесценция не поляризована во всей исследуемой спектральной области. На рис. 4 представлены спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ), построенные по амплитуде этой вспышки. Как видно из рис. 4, спектры ИКЛ кристаллов ADP и KDP сходны по структуре и состоят из двух основных полос при 3.5–3.7 и 4.6–4.9 eV с FWHM 0.9–1.0 и 1.3–1.4 eV соответственно.

### 3. Обсуждение результатов

Анализ спектров КОП кристаллов ADP и KDP, измеренных при 290 К (рис. 1), выявил их сходство со спектрами низкотемпературного стабильного ОП этих кристаллов [14]. Действительно в неактивированных кристаллах ADP, KDP и DKDP после облучения рентгеновскими фотонами при 10 К наблюдается широкая неэлементарная полоса ОП в области 1.5–4.0 eV с максимумом при 2.43 (ADP) или 2.26 eV (KDP) и плечом при 3.2 eV, обусловленная дырочными A- и B-радикалами [13,14]. Концентрация A- и B-радикалов при облучении растет монотонно, однако соотношение их концентраций не зависит ни от дозы, ни от температуры [13]. В обоих центрах окраски имеют место оптические переходы с состояний валентной зоны (ВЗ) кристалла на локальный уровень дефекта. С точки зрения электронной структуры [19,20] самые верхние заполненные молекулярные орбитали (ВЗМО) анионной группы  $H_2PO_4$  образованы несвязывающими состояниями кислорода, ниже идут состояния ВЗ, сформированные орбиталями водорода ( $E \approx -2.3$  eV) и фосфорно-кислородными орбиталями ( $E \approx -3.3$  eV). При формировании A-радикала дырка локализуется на разорванной орбитали кислорода, направленной в сторону водородной вакансии [8]. Автолокализация дырки (B-радикал) происходит на состояниях ВЗМО. В обоих случаях оптические переходы обусловлены переносом электрона на уровень дефекта с одних и тех же нижних

заполненных состояний, что предполагает значительное сходство спектральных профилей ОП *A*- и *B*-радикалов. Их спектры ОП различаются в основном поляризацией: ОП *A*-радикалов имеет преимущественно  $\pi$ -поляризацию, тогда как *B*-радикалы вносят основной вклад в  $\sigma$ -поляризованное ОП [14].

Во всех трех кристаллах наблюдается соответствие между кривыми термообесцвечивания в полосе ОП *A*- и *B*-радикалов [14] и неизотермической релаксацией спектров ЭПР этих центров [9,21]. При этом отжиг *B*-радикалов (приобретение подвижности АЛД) происходит при температуре около 70 К, тогда как *A*-радикалы отжигаются вблизи точки Кюри  $T_c = 123$  (KDP) и 148 К (ADP). При температуре выше  $T_c$  не наблюдается стабильного ОП в области 1.5–3.5 eV.

Коротковолновые полосы ОП при 4.7 и 5.4 eV в кристаллах KDP связывают с формированием *L*-дефектов (вакансий водорода), ассоциированных с примесями (Fe, Cr, Mn, Al) или радиационными дефектами [15,22–24]. В обоих случаях *L*-дефекты формируются для компенсации избыточного заряда основного дефекта. Отметим, что низкотемпературный *A*-радикал представляет собой дырку, захваченную на изолированной вакансии водорода. *L*-дефекты, ассоциированные с примесями, образуются в процессе выращивания, существуют в кристалле до облучения, а их концентрация зависит от содержания примесей. *L*-дефекты, ассоциированные с радиационными дефектами, формируются при облучении кристалла  $\gamma$ -излучением, нейтронами, пучками ионов и электронов, а их количество растет с ростом дозы облучения. Оптические переходы в таких *L*-дефектах очень слабо зависят от типа примесного или радиационного дефекта, что предполагает одинаковый спектральный состав ОП, однако стабилизация *A*-радикалов примесями может оказывать влияние на кинетику и температурные зависимости релаксации оптической плотности [15,22,25].

Мы полагаем, что короткоживущее оптическое поглощение кристаллов ADP и KDP в области 1.5–4.0 eV (полосы  $G_1$ – $G_3$  на рис. 1) обусловлено оптическими переходами между состояниями ВЗ и локальным уровнем дырочного центра в виде *A*- или *B*-радикала. Сравнительно небольшая степень поляризации КОП свидетельствует о наличии близких по величине вкладов от  $\pi$ - и  $\sigma$ -составляющих ОП, т.е. от оптических переходов обоих центров. Коротковолновое (4.0–5.5 eV) КОП, наблюдаемое в кристаллах ADP и KDP при облучении электронным пучком при 290 К (рис. 1), мы связываем с формированием и, возможно, перезарядкой *L*-дефектов, ассоциированных с различными примесными или радиационными дефектами.

Из приведенного анализа спектров КОП кристаллов ADP и KDP (рис. 1) следует, что короткоживущее оптическое поглощение в каждом из этих кристаллов обусловлено вкладом дырочных центров нескольких различных типов. В таком случае сравнительно однородную релаксацию спектров КОП можно объяснить лишь тем

обстоятельством, что во всех случаях распад этих дефектов контролируется одним и тем же релаксационным процессом, общим для обоих кристаллов. При этом закон затухания оптической плотности соответствует кинетике этого процесса. Обсудим наиболее вероятные гипотезы о его природе.

Известно [26], что в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) движение центров дырочного типа выше температуры их делокализации имеет диффузионный характер. Для кристаллов ADP и KDP известны параметры термостимулированной миграции АЛД: частотный фактор  $\omega_0 = (13–19) s^{-1}$  и энергия активации  $E = (42–45) meV$  [14]. Характерное время жизни дырочных центров определяется выражением

$$\tau^{-1} = \omega_0 \exp(-E/k_B T), \quad (5)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Легко видеть, что при 290 К  $\tau \approx 360 ms$ . Это время на три-четыре порядка превосходит характерное время затухания КОП в кристаллах ADP и KDP (рис. 2). В этой связи следует полагать, что кинетика КОП этих кристаллов контролируется не процессом переноса дырочных поляронов, а иным процессом, например, процессом электронной рекомбинации. Косвенным свидетельством этого является отсутствие эффектов каскадного возбуждения при стимуляции в полосу ОП дырочного центра.

Прежде всего, отметим, что в качестве электронных центров следует рассматривать только собственные дефекты решетки, общие для кристаллов ADP и KDP. Действительно, концентрация дырочных центров в неактивированных кристаллах ADP и KDP довольно велика (табл. 2) и не проявляет тенденции к насыщению с ростом дозы. Количество электронных центров в этих кристаллах не может быть меньше числа дырочных центров. Это позволяет исключить из рассмотрения электронные центры на основе неконтролируемых примесей. Рассмотрим электронные центры на основе собственных дефектов решетки ADP и KDP.

В кристаллах KDP методом ЭПР обнаружены электронные центры в виде молекулярного  $PO_3^{2-}$  иона, сформированного при захвате электрона на вакансии кислорода [27]. Данные центры стабильны при комнатной температуре в течение нескольких недель, а их оптические переходы предположительно лежат в области 1000–2000 nm. Очевидно, что характеристики этих центров не соответствуют сформулированным выше требованиям.

Наиболее подходящей кандидатурой является электронный центр в виде междоузельного атома водорода  $H^0$ . Формирование  $H^0$ -центров происходит по следующему механизму [12]: воздействие ионизирующего излучения или двухфотонное поглощение лазерного излучения ( $\lambda = 266 nm$ ) приводят к генерации зонных электронов и дырок. Ион водорода  $H^+$ , находящийся в регулярном узле, захватывает электрон, превращаясь в нейтральный атом водорода, который под действием

тепловых колебаний выталкивается из этого узла. Захват дырки на ближайшем к образовавшейся вакансии атоме кислорода приводит к образованию А-радикала. Диффузионный транспорт нейтрального атома водорода по междоузлиям приводит к его локализации на свободной позиции однократно занятой водородной связи с образованием группы  $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$  (D-дефект) [28,29]. По спектрам ЭПР установлено [12], что в кристаллах KDP, облученных при 77 К, концентрации А-радикалов и  $\text{H}^0$ -центров примерно равны и могут достигать  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , т.е. имеет место единый механизм формирования этих комплектарных непримесных дефектов. Термический отжиг  $\text{H}^0$ -центров происходит в области температур 80–200 К вследствие их миграции и аннигиляции с водородными вакансиями.

Диффузионный транспорт атома  $\text{H}^0$  по междоузлиям зависит от температуры и детально исследован в кристаллах ADP и KDP методами электропроводности [28], ядерного магнитного резонанса [30,31] и диффузии радиоактивного изотопа  $^3\text{H}^0$  [32]. В частности, определены энергии активации миграции этого дефекта: 0.53 для KDP и 0.48 eV для ADP. Из теории диффузионно-контролируемых реакций [33] (ДКР) с явной сферой рекомбинации радиуса  $R_0$  и коэффициентом взаимной диффузии  $D_R$  известно, что за исключением начальных стадий ( $t < R_0^2/D_R$ ) кинетика реакции является квазистационарной с константой скорости реакции

$$K = 4\pi D_R R_0 \left(1 + R_0/\sqrt{\pi D_R t}\right). \quad (6)$$

Она характеризуется установившейся функцией распределения партнеров по взаимным расстояниям  $Y(r) = 1 - R_0/r$  и не испытывает значительных изменений в ходе процесса. Полагая  $R_0 = 5 \text{ \AA}$ ,  $D_R = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [32], для начальной концентрации дефектов  $N_h = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  получим, что характерное время кинетики ДКР [33] (период полураспада)

$$t_h = (K \cdot N_h)^{-1} \approx 1.25 \text{ s}. \quad (7)$$

Поэтому в наблюдаемой кинетике КОП микро- и миллисекундного диапазона (рис. 2) диффузионный механизм миграции частиц не должен проявляться. Сравнительно небольшая величина показателя степени  $p$ , полученная при аппроксимации кинетики КОП, также не характерна для ДКР, имеющих  $p \approx 1$ . Все это сужает круг приемлемых гипотез о механизме релаксации КОП в кристаллах ADP и KDP. Лишь немногие пострадиационные процессы характеризуются подобной асимптотикой изменения концентрации актуальных дефектов. В частности, относительно малая величина показателя степени  $p$  характерна для туннельной перезарядки (ТП) дефектов, которая вносит существенный вклад в константу скорости реакции не только при низких температурах, но и при температурах, когда дефекты становятся подвижными [33]. Мы полагаем, что при комнатной температуре лимитирующим процессом

для релаксации КОП кристаллов ADP и KDP в микро- и миллисекундном диапазоне является ТП дефектов.

При описании диффузионно-контролируемой ТП радиус  $R_0$  заменяют эффективным радиусом рекомбинации  $R_s$ , зависящим от коэффициента диффузии, и считают, что реакция ТП целиком происходит в шаровом слое толщиной  $a$  ( $a$  — половина радиуса Бора волновой функции дефекта) вблизи  $R_s$ . Вероятность ТП определяется соотношением

$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-r/a), \quad (8)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель. Рассмотрим случай равновероятного распределения электронных и дырочных центров по кристаллу. Если концентрация локализованных электронов  $N$  в начальный момент времени значительно превышает концентрацию локализованных дырок  $n(t=0)$ , кинетика изменения концентрации дырок  $n(t)$  в результате ТП определяется уравнением [34]

$$n(t) = n(t_0) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} a^3 N \left[\ln^3(\sigma_0 t) - \ln^3(\sigma_0 t_0)\right]\right), \quad (9)$$

где  $t_0$  — момент времени, с которого начинается анализ кинетики затухания КОП.

При малых временах наблюдения ( $t \leq 10^4 t_0$ ) уравнение (9) переходит в степенную функцию времени

$$n(t) = n(t_0) \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-p}, \quad (10)$$

где  $p = 4\pi a^3 N \cdot \ln^2(\sigma_0 t_0)$ . Для типичных значений параметров  $\sigma_0 \sim 1000 \text{ THz}$ ,  $a \sim 1 \text{ \AA}$ ,  $N \sim (2-5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $t_0 \sim 100 \text{ ns}$  получим  $p = 0.085-0.213$ . Это вполне соответствует нашим экспериментальным данным.

В табл. 2 представлены параметры кинетики КОП кристаллов ADP и KDP при 290 К, полученные при аппроксимации экспериментальных данных (рис. 2) суммой двух компонентов, представленных уравнениями (9) и (4). При оценке  $N$  значение  $a$  было принято равным  $1 \text{ \AA}$ . Анализ табл. 2 показывает, что в области времен затухания до 10 (ADP) и 100 ms (KDP) кинетика КОП хорошо описывается теорией ТП хаотически распределенных неподвижных дефектов. Медленный компонент кинетики затухания КОП обусловлен процессом диффузионного транспорта дефектов. Оценим радиус сферы рекомбинации  $R_s$  [33]

$$R_s = a \cdot \ln\left(\frac{a^2 \sigma_0}{D}\right) \approx 23a. \quad (11)$$

Подставив значение радиуса сферы рекомбинации (11) в выражение для константы скорости реакции (6) и используя численные значения  $t_h$  (табл. 2), из (7) получим оценку  $N_h$ :  $(1-10) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  для KDP и около  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  для ADP. В случае кристалла KDP величина  $N_h$  сопоставима с концентрацией водородных вакансий, ассоциированных с примесными или структурными дефектами.

В таком случае медленный компонент кинетики КОП может быть обусловлен ТП этих дефектов (возможно, аннигиляцией), контролируемой диффузионным транспортом подвижных атомов водорода. Интерпретация повышенного значения  $N_h$  для кристалла ADP требует отдельного рассмотрения.

Наличие больших концентраций носителей заряда, локализованных на сравнительно долгоживущих дефектах, создает благоприятные предпосылки для проявления рекомбинационной люминесценции. В [24] нами было показано, что субнаносекундное фотовозбуждение KDP при 10 К приводит к появлению быстрой люминесценции с характерным временем затухания  $\tau < 10$  ns. Поэтому неудивительно, что при возбуждении электронным пучком длительностью 15 ns основная доля свечения приходится на время действия импульса возбуждения и короткий интервал времени после его окончания (рис. 3). Эта люминесценция обусловлена процессами электронной и дырочной рекомбинации зонных носителей на соответствующих дефектах (A-, B-радикалы и  $H^0$ -центр). В работе [14] для кристаллов ADP, KDP и DKDP идентифицированы полосы дырочной (3.55 eV) и электронной (4.77 eV) рекомбинационной люминесценции. Именно эти полосы доминируют в спектрах быстрой ИКЛ кристаллов ADP и KDP при 290 К (рис. 4). Очевидно, что при 290 К медленная термостимулированная миграция партнеров (A-, B-радикалы и  $H^0$ -центр), участвующих в междефектной туннельной рекомбинации, не сопровождается выходом локализованных носителей заряда в зону проводимости или ВЗ. В противном случае характерная рекомбинационная люминесценция должна иметь место во всем временном диапазоне затухания КОП, а сам закон затухания должен отличаться от (9). Известно [26], что в ШГК процесс междефектной туннельной рекомбинации обычно сопровождается инерционной туннельной люминесценцией. Из уравнения (9) получим, что интенсивность туннельной люминесценции должна быть

$$I(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = 4a^3 Nn(t) \frac{\ln^2(\sigma_0 t)}{t}. \quad (12)$$

В диапазоне времен затухания 10 ns–10 с выражение в числителе сравнительно слабо зависит от времени. Используя численные значения параметров из табл. 2, оценим  $I(t) \approx 5 \cdot 10^{15}/t, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Следует полагать, что это соответствует сравнительно слабой интенсивности свечения, которое не могло быть зарегистрировано в наших измерениях. Для его изучения необходимо отдельное исследование.

Таким образом, в результате применения метода абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что при 290 К метаустойчивое оптическое поглощение кристаллов ADP и KDP в видимой и ближней УФ областях спектра обусловлено оптическими переходами в дырочных поляронах в виде A- и B-радикалов. При этом

кинетика релаксации оптической плотности контролируется междефектной туннельной рекомбинацией с участием дырочных поляронов и электронных  $H^0$ -центров, представляющих собой нейтральные атомы водорода. При 290 К дырочные поляроны и  $H^0$ -центры совершают термостимулированную миграцию, которая не сопровождается выходом носителей заряда в зону проводимости или ВЗ. Медленные компоненты кинетики КОП с характерными временами от десятков миллисекунд до секунд отнесены к ТП или аннигиляции водородных вакансий, ассоциированных с примесными или структурными дефектами, контролируемой диффузионным транспортом атомов водорода.

Авторы признательны В.Т. Куанышеву за помощь в работе и М.М. Кидибаеву за предоставление кристаллов.

## Список литературы

- [1] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer, Berlin–N. Y. (1999). 413 p.
- [2] W. Koechner. Solid State Laser Engineering. Springer, Berlin–N. Y. (1999). 746 p.
- [3] W.L. Smith. Appl. Opt. **16**, 7, 1798 (1977).
- [4] G.M. Davis, L. Zhang, P.J. Chandler, P.D. Townsend. IEEE Photonics Technology Letters **5**, 4, 430 (1993).
- [5] S.G. Demos, M. Yan, M. Staggs, J.J. De Yoreo, H.B. Radousky. Appl. Phys. Lett. **72**, 19, 2367 (1998).
- [6] C.D. Marshall, S.A. Payne, M.A. Hennesian, J.A. Speth, H.T. Powell. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Physics **11**, 5, 774 (1994).
- [7] W.E. Hughes, W.G. Moulton. J. Chem. Phys. **39**, 5, 1359 (1963).
- [8] K. Tsuchida, P. Abe, M. Naito. J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 3, 806 (1973).
- [9] J.A. McMillan, J.M. Clemens. J. Chem. Phys. **68**, 8, 3627 (1978).
- [10] J.W. Wells, E. Budzinski, H.C. Box. J. Chem. Phys. **85**, 11, 6340 (1986).
- [11] K.T. Stevens, N.Y. Garces, L.E. Halliburton, M. Yan, N.P. Zaitseva, J.J. De Yoreo, G.C. Catella, J.R. Luken. Appl. Phys. Lett. **75**, 11, 1503 (1999).
- [12] S.D. Setzler, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, N. Yan. N.P. Zaitseva, J.J. De Yoreo. Phys. Rev. B: Cond. Matter **57**, 5, 2643 (1998).
- [13] E. Diéguez, J.M. Cabrera. J. Phys. D: Appl. Phys. **14**, 1, 91 (1981).
- [14] E. Diéguez, J.M. Cabrera, F. Agulló López. J. Chem. Phys. **81**, 8, 3369 (1984).
- [15] Г.Н. Пирогова, Ю.В. Воронин, В.Е. Крицкая, А.И. Рябов, Н.А. Малов. Неорганические материалы **22**, 1, 115 (1986).
- [16] М.К. Сатыбалдиева, М.М. Кидибаев, И.Н. Огородников, С. Шубина, Ю.В. Шульгин, В.Ю. Яковлев. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. науч. тр. УГТУ, Екатеринбург (2000). Т. 4. С. 27.
- [17] A.A. Alybakov, A.A. Abdrazakov, O.M. Arbotoev, K. Kudaibayev. Cryst. Res. Tech. **23**, 10–11, 1401 (1988).

- [18] Б.П. Грищенко, В.Ю. Яковлев, Ю.Н. Сафонов. Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстропротекающих процессов. Тез. докл. Всесоюз. конф. Москва (1978). С. 61.
- [19] S. Saito, K. Wada, R. Onaka. *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 3, 711 (1974).
- [20] И.В. Стасюк, Р.Я. Стецев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **55**, 3, 522 (1991).
- [21] G. Volkel, W. Windsch, W. Urbanowitschins. *J. Magn. Reson.* **18**, 57 (1975).
- [22] В.В. Азаров, Л.В. Атрощенко, И.М. Колыбаева, Е.М. Островская, К.В. Щербина. *Физика и химия обраб. материалов* **5**, 34 (1984).
- [23] В.Т. Куанышев, И.Н. Огородников, М.М. Кидибаев. Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. науч. тр. УГТУ, Екатеринбург (1999). Т. 2. С. 49.
- [24] И.Г. Огородников, В.А. Пустоваров, Б.В. Шульгин, В.Т. Куанышев, М.К. Сатыбалдиева. *Оптика и спектроскопия* **91**, 2, 242 (2001).
- [25] V.T. Kuanyshev, T.A. Belykh, I.N. Ogorodnikov, B.V. Shulgin, M.K. Satybaldieva, M.M. Kidibaev. *Radiat. Measurements* **33**, 5, 503 (2001).
- [26] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах. *Зинатне, Рига* (1987). 183 с.
- [27] N.Y. Garces, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, S.G. Demos, H.V. Radousky, N.P. Zaitseva. *J. Appl. Phys.* **89**, 1, 47 (2001).
- [28] L.V. Harris, G.J. Vella. *J. Chem. Phys.* **58**, 10, 4550 (1971).
- [29] А.И. Рябов, Н.С. Стельмах, Г.Н. Пирогова, Ю.В. Воронин, Б.И. Захаркин. *ФТТ* **33**, 9, 2660 (1991).
- [30] F.E.G. Henn, J.C. Giuntini, J.V. Zanchetta. *J. Appl. Phys.* **A51**, 455 (1990).
- [31] J. Dolinsek, M. Karayanni, G. Papavassiliou. *Sol. State Ionics* **125**, 1–4, 159 (1999).
- [32] J.M. Pollock, M. Sharan. *J. Chem. Phys.* **51**, 8, 3604 (1969).
- [33] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. *Зинатне, Рига* (1991). 382 с.
- [34] В.Н. Пармон, А.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замараев. *ФТТ* **16**, 9, 2572 (1974).