

УДК 535.343.2+535.349.4
DOI: 10.36979/1694-500X-2025-25-8-63-68

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cr^{3+} В КРИСТАЛЛАХ LiH_2PO_4 И NaH_2PO_4 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.А. Баязова, У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, А.Б. Мукашова

Аннотация. Представлены спектры оптического поглощения беспримесных и легированных примесью Cr^{3+} дигидрофосфатов лития и натрия при рентгеновском облучении. Проведено сравнение спектров оптического поглощения необлученных и подвергнутых рентгеновскому облучению кристаллов. Это может дать ценную информацию с точки зрения оценки, регулирования и прогнозирования радиационной стойкости, а также особенностей влияния примесных ионов. Для изучения спектров оптического поглощения исследуемых кристаллов использовали спектрофотометры Helios omega UV-Vis. Сравнительное исследование спектров оптического поглощения необлученных и подвергнутых рентгеновскому облучению кристаллов дигидрофосфата лития (LiH_2PO_4) и дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4) показало, что облучение приводит к заметному изменению спектров. В спектрах облученных кристаллов $\text{LiH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$ наблюдалось ослабление полос поглощения ионов Cr^{3+} в видимой области, а в коротковолновой области у этих кристаллов очень сильно увеличивается поглощение. Спектр поглощения облученного беспримесного кристалла LiH_2PO_4 и NaH_2PO_4 свидетельствует о том, что этот рост поглощения в коротковолновой области связан с возникновением собственных радиационных дефектов дигидрофосфата лития и натрия.

Ключевые слова: кристалл; примесь; ион; радиационные дефекты; поглощение; спектр; рентген; облучение; измерение; длина волны.

РЕНТГЕН НУРЛАНУУСУНУН ТААСИРИНДЕ LiH_2PO_4 ЖАНА NaH_2PO_4 КРИСТАЛДАРЫНДАГЫ Cr^{3+} ИОНДОРУНУН ОПТИКАЛЫК ЖУТУЛУУ СПЕКТРЛЕРИНИН ӨЗГӨРҮШҮ

А.А. Баязова, У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, А.Б. Мукашова

Аннотация. Макалада рентген нурлантуусунун таасиринде болгон таза жана Cr^{3+} иону менен легирленген литий жана натрий дигидрофосфаттарынын оптикалык жутуу спектрлери берилген. Эксперименттин максаты – рентген нуру менен нурлантылган жана нурлантылбаган кристаллдардын оптикалык жутуу спектрлерин салыштыруу болуп саналат. Бул кристаллдардагы радиациялык-стимулдашкан процесстерди изилдөө, радиацияга туруктуулукту баалоо, жөнгө салуу жана алдын ала божомолдоо, ошондой эле кошулманын иондорунун таасиринин өзгөчөлүктөрүн түшүнүү үчүн баалуу маалыматтарды бериши мүмкүн. Изилденип жаткан кристаллдардын оптикалык жутулуу спектрлерин изилдөө үчүн Helios Omega UV-Vis спектрофотометри колдонулган. Рентген нурлантуусуна чейинки жана андан кийинки литий дигидрофосфаты (LiH_2PO_4) жана натрий дигидрофосфаты (NaH_2PO_4) кристаллдарынын спектрлерин салыштырып изилдөө нурлануу спектрлеринде олуттуу өзгөрүүлөргө алып келерин көрсөттү. $\text{LiH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$ кристаллдарынын нурлантылгандандан кийинки спектрлеринде көзгө көрүнгөн диапозондо Cr^{3+} иондорунун жутуу тилкелери начарлагандыгы байкалса, кыска толкундуу областта бул кристаллдарда жутуу кескин жогорулаган. Рентген менен нурлантылган жана таза LiH_2PO_4 жана NaH_2PO_4 кристаллдарынын жутуу спектрлери, бул кыска толкундуу областтагы жутуунун өсүшү, литий жана натрий дигидрофосфатынын өзүнө таандык радиациялык дефекттеринин пайда болушу менен байланыштуу экенин көрсөттү.

Түйүндүү сөздөр: кристалл; кошулма; ион; радиациялык кемчиликтер; жутулуу; спектр; рентген; нурлануу; өлчөөлөр; толкун узундугу.

CHANGES IN THE OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF Cr^{3+} IONS IN LiH_2PO_4 AND NaH_2PO_4 CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF X-RAY IRRADIATION

A.A. Bayazova, U.K. Mamytbekov, M.M. Kidibaev, A.B. Mukashova

Abstract. The article presents the optical absorption spectra of pure and Cr^{3+} -doped lithium and sodium dihydrogen phosphates under X-ray irradiation. The aim of the experiment was to compare the optical absorption spectra of non-irradiated and X-ray irradiated crystals. The study of radiation-stimulated processes in these crystals can provide valuable information for evaluating, controlling, and predicting radiation resistance, as well as for understanding the specific effects of impurity ions. To investigate the optical absorption spectra of the studied crystals, Helios Omega UV-Vis spectrophotometers were used. A comparative study of the optical absorption spectra of non-irradiated and X-ray irradiated lithium dihydrogen phosphate (LiH_2PO_4) and sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4) crystals revealed that irradiation leads to noticeable changes in the spectra. In the spectra of irradiated $\text{LiH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Cr}^{3+}$ crystals, a weakening of Cr^{3+} absorption bands in the visible region was observed, while in the short-wavelength region, a significant increase in absorption occurred. The absorption spectra of irradiated undoped LiH_2PO_4 and NaH_2PO_4 crystals indicate that this increased absorption in the short-wavelength region is associated with the formation of intrinsic radiation-induced defects in the lithium and sodium dihydrogen phosphate crystals.

Keywords: crystal; impurity; ion; radiation defects; absorption; spectrum; X-ray; irradiation; measurement; wavelength.

Введение. В связи с активным развитием твердотельных коротковолновых лазеров, а также нелинейной и интегральной оптики, возрастает потребность в нелинейно-оптических кристаллах, обладающих высокой радиационно-оптической стойкостью для работы в видимом и ультрафиолетовом диапазонах спектра. Интерес к таким материалам обусловлен их широким применением в устройствах управления лазерным излучением, включая модуляторы, девиаторы и частотные умножители.

На сегодняшний день в промышленных оптических системах для управления лазерным пучком и преобразования частоты излучения наибольшее распространение получили широкозонные кристаллы группы дигидрофосфатов калия, аммония, лития, натрия и других аналогичных соединений. Эти же кристаллы играют ключевую роль в модуляторах добротности твердотельных лазеров, что позволяет формировать мощные и сверхкороткие (наносекундные) импульсы.

Исследование радиационно-стимулированных процессов в этих кристаллах может дать ценную информацию с точки зрения оценки, регулирования и прогнозирования радиационной стойкости, а также особенностей влияния примесных ионов. Несмотря на широкий фронт исследований кристаллов группы LiH_2PO_4 и NaH_2PO_4 , остается нерешенным целый ряд принципиально важных вопросов. Так, недостаточно изучены формирование, накопление и распад радиационных дефектов при облучении, электронная структура совершенных кристаллов и точечных дефектов, природа радиационно-оптической устойчивости, динамика электронных возбуждений и радиационно-стимулированные процессы в этих материалах. Решение этих вопросов является одной из актуальных проблем физики конденсированного состояния [1].

Состояние ионов в кристалле является сложным явлением, причем отдельные стороны этого явления описываются различными теориями, дополняющими друг друга: теорией кристаллического поля и теориями молекулярных орбиталей, валентных связей, зонной теорией.

Монокристаллы LiH_2PO_4 выращены из насыщенного водного раствора при постоянной температуре 40 °С, с добавлением в раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 до кислотности среды $\text{pH} = 3 \div 4$.

Выращенные при таких условиях беспримесные кристаллы были бесцветны и имели четко выраженный габитус такой, как показан на рисунке 1, примесь трехвалентного хрома добавлена в раствор в виде сернокислого хрома $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 4 г/л. Кристаллы с примесью Cr^{3+} имели светло-зеленую окраску.

LiH_2PO_4 кристаллизуется в орторомбической симметрии пространственная группа Pna_2 , с параметрами элементарной ячейки $a = 6,253 \text{ \AA}$, $b = 7,656 \text{ \AA}$, $c = 6,811 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит

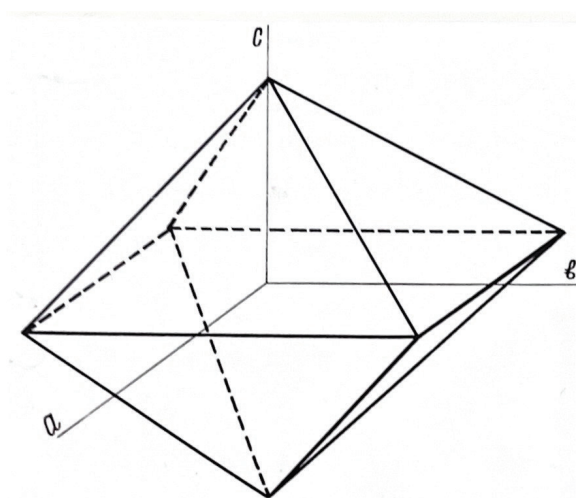


Рисунок 1 – Внешний вид кристалла LiH_2PO_4 и направления кристаллографических осей

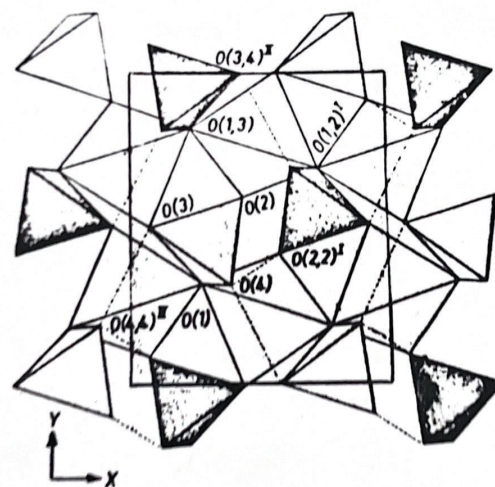


Рисунок 2 – Проекция структуры кристалла LiH_2PO_4 на плоскость xy

четыре формульные единицы $Z = 4$. Выбор направления кристаллографических осей и проекция общего вида кристаллической структуры на плоскости xy показаны на рисунках 1 и 2.

Дигидрофосфат натрия в зависимости от температуры кристаллизации может образовать кристаллогидрат $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ либо безводные монокристаллы NaH_2PO_4 , при температурах кристаллизации до 60°C образуются кристаллы кристаллогидрата $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти кристаллы неустойчивы, при хранении на воздухе они теряют структурную воду и становятся непрозрачными. При температурах кристаллизации 60°C и выше получают безводные кристаллы NaH_2PO_4 , устойчивые при длительном хранении.

Беспримесные и содержащие примесь хрома монокристаллы NaH_2PO_4 были выращены из насыщенного водного раствора медленным испарением при температуре 60°C . Кислотность раствора путем добавления ортофосфорной кислоты H_3PO_4 доводилась до значения $\text{pH} = 4$. При таких условиях были получены прозрачные монокристаллы с четко выраженными гранями. Форма кристаллов и направления кристаллографических осей показаны на рисунке 3.

При выращивании кристаллов с примесью Cr^{3+} в раствор добавлялся сернокислый хром $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 1 г/л. Кристаллы с примесью Cr^{3+} имели зеленую окраску.

Кристаллографические параметры безводного NaH_2PO_4 имеет моноклинную сингонию в пространственной группе $P2_1/C$, с параметрами элементарной ячейки $a = 6,808 \text{ \AA}$, $b = 13,491 \text{ \AA}$, $c = 7,331 \text{ \AA}$, $\beta = 92,88 (3)^\circ$. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц $Z = 8$ [2].

На рисунке 4 показан вид кристаллической структуры элементарной ячейки кристалла NaH_2PO_4 .

Техника эксперимента. Для изучения спектров оптического поглощения исследуемых кристаллов использовали спектрофотометры Helios omega UV-Vis (рисунок 5). СОП регистрировали как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. В низкотемпературных измерениях использован специальный криостат. Использовали образцы размером $15 \times 10 \times 5 \text{ мм}^3$. Кристаллы были подвергнуты рентгеновскому облучению в течение 18 часов на установке УРС-70 ($U = 55 \text{ кВ}$, $I = 10 \text{ мА}$).

Результаты эксперимента и обсуждение. Сравнительное исследование спектров оптического поглощения необлученных и подвергнутых рентгеновскому облучению кристаллов LDP (LiH_2PO_4) и NDP (NaH_2PO_4) показало, что облучение приводит к заметному изменению спектров.

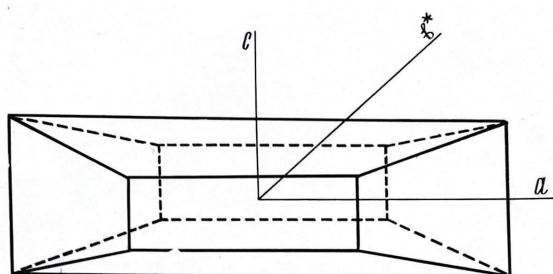


Рисунок 3 – Форма кристалла NaH_2PO_4 и направления кристаллографических осей

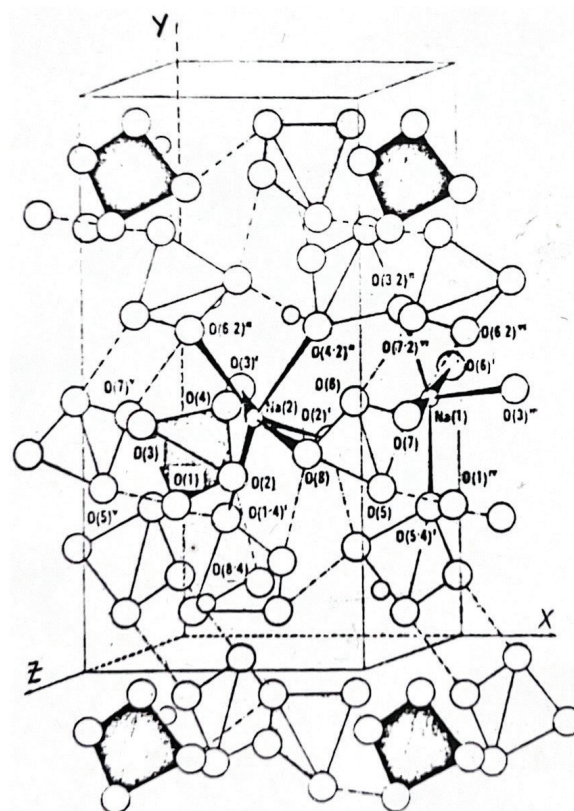


Рисунок 4 – Вид элементарной ячейки NaH_2PO_4

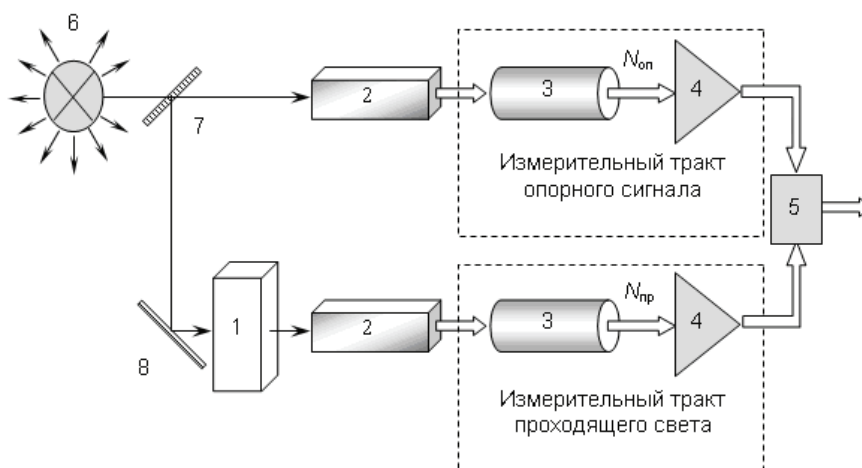


Рисунок 5 – Блок-схема установки для измерения спектров оптического поглощения (Helios omega UV-Vis): 1 – исследуемый образец; 2 – оптическая система (монохроматор, полихроматор и т. п.); 3 – фотоприемник (фотоэлектронный умножитель, электронно-оптический преобразователь, ПЗС-линейка); 4 – электронные схемы; 5 – схема деления сигналов ($N_{\text{оп}} / N$); 6 – источник света; 7 – полупрозрачное зеркало; 8 – отражающее зеркало

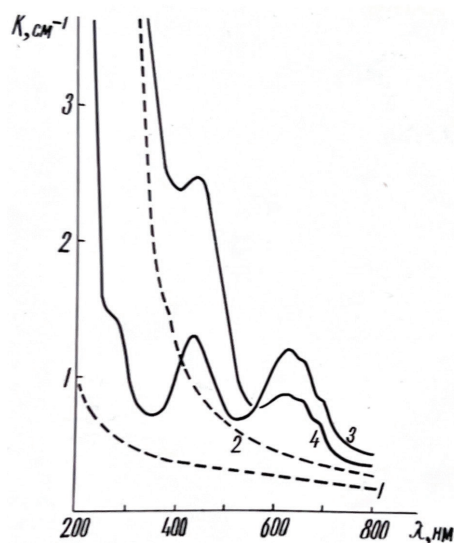


Рисунок 6 – Спектры поглощения кристаллов LiH_2PO_4 (1, 2) и $\text{LiH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$ (3, 4) до и после облучения, измеренное при 90К. Длительность облучения 12 часов

В спектрах облученных кристаллов $\text{LiH}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$ наблюдалось ослабление полос поглощения ионов Cr^{3+} в видимой области (кривые 3 и 4 на рисунке 6). Однако у этих кристаллов не смогли зарегистрировать появление каких-либо новых полос, так как у них очень сильно увеличивается поглощение в коротко-волновой области. Показанный на том же рисунке спектр поглощения облученного беспримесного кристалла LiH_2PO_4 (кривая 2) свидетельствует о том, что этот рост поглощения в коротковолновой области связан с возникновением собственных радиационных дефектов дигидрофосфата лития. Беспримесные и содержащие примесь Cr^{3+} кристаллы NaN_2PO_4 ведут себя при облучении так же, как и кристаллы LiH_2PO_4 [3].

Ослабление полос поглощения, обусловленных ионами Cr^{3+} , указывает на уменьшение количества ответственных за эти полосы примесных ионов. Можно предположить, что уменьшение количества ионов Cr^{3+} происходит в результате изменения их зарядового состояния при облучении. Одновременное ослабление полос поглощения Cr^{3+} и рост полосы при 360 нм свидетельствует о том, что полоса при 360 нм связана с центрами, образующимися в результате радиационно-стимулированного изменения заряда ионов Cr^{3+} .

Поскольку полосы поглощения обусловлены переходами на антисвязывающие орбитали, молекулярный ион в возбужденном состоянии увеличивается в размерах, что вызывает смещение кривой Кондона для возбужденного состояния относительно конфигурации основного состояния. В результате правило отбора, согласно которому переходы возможны только между электронными уровнями с одинаковыми колебательными состояниями, нарушается. Это делает возможными переходы из основного состояния на различные колебательные уровни возбужденного электронного состояния, что, в свою очередь, может привести к появлению тонкой структуры в спектре оптического поглощения. Среднее расстояние между компонентами этой структуры соответствует частоте полносимметричного валентного колебания [4].

Заключение. Исследовано изменение оптических спектров поглощения ионов Cr^{3+} при рентгеновском облучении кристаллов. Изменения спектров оптического поглощения и появление новых линий в спектрах облученных примесных кристаллов связаны с изменением зарядового состояния

хрома. Ослабление полос поглощения связано с центрами, образующимися в результате радиационного изменения заряда ионов хрома.

Поступила: 09.06.2025; рецензирована: 23.06.2025; принята: 25.06.2025.

Литература

1. Сатыбалдиева М.К. Радиационно-стимулированные эффекты в кристаллах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / М.К. Сатыбалдиева. Каракол–Екатеринбург, 2002.
2. Ogorodnikov I.N., Yakovlev V.Yu., Shulgin B.V., Satybaldieva M.K. // Phys. of the Solid State. 2002. Vol. 44. No. 5.
3. Огородников И.Н. Радиационно-стимулированные процессы и электронные возбуждения в нелинейных оптических материалах / И.Н. Огородников, А.В. Кружалов // Изв. вузов. Физика. 2000. № 3.
4. Баязова А.А. Изменение спектров оптического поглощения ионов Cr^{3+} в кристаллах дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) и аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) под действием рентгеновского облучения / А.А. Баязова, У.К. Мамытбеков М.М., Кидибаев Г.С. Денисов // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2024. № 8. С. 3–8.