

氘化对 KH_2PO_4 晶体微观缺陷影响的正电子湮没研究

张丽娟 张传超 廖威 刘建党 谷冰川 袁晓东 叶邦角

Influence of deuteration on the KH_2PO_4 crystal micro-defects characterization by using positron annihilation spectroscopy

Zhang Li-Juan Zhang Chuan-Chao Liao Wei Liu Jian-Dang Gu Bing-Chuan Yuan Xiao-Dong Ye Bang-Jiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 097802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铝纳米晶的正电子湮没研究

Nanocrystalline aluminum studied by positron annihilation lifetime spectroscopy

物理学报.2014, 63(24): 247803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247803>

完美晶体中正电子体寿命计算的几种方法的分析与比较

Analysis and comparison of several methods for calculation of positron bulk lifetime in perfect crystals

物理学报.2014, 63(21): 217804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217804>

数据插值对正电子发射断层成像设备的图像重建影响的研究

Influence of data interpolation on positron emission tomography image tomography reconstruction

物理学报.2013, 62(14): 147802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147802>

非铁电压电复合陶瓷 $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) 的正电子湮没谱学研究

Positron annihilation spectrum study in non-ferroelectric piezoelectricity $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ST-BT) composite ceramics

物理学报.2012, 61(23): 237805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.237805>

聚合物纳米复合电解质 $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ 微结构及电导率研究

Investigations of microstructure and ionic conductivity for $(\text{PEO})_8\text{-ZnO-LiClO}_4$ polymer nanocomposite electrolytes

物理学报.2011, 60(12): 127803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.127803>

氘化对 KH_2PO_4 晶体微观缺陷影响的正电子湮没研究*

张丽娟¹⁾²⁾³⁾ 张传超¹⁾ 廖威¹⁾ 刘建党²⁾³⁾ 谷冰川²⁾³⁾
袁晓东¹⁾ 叶邦角^{2)3)†}

1) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

2) (中国科学技术大学, 核探测器与核电子学国家重点实验室, 合肥 230026)

3) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

(2014年11月12日收到; 2014年12月21日收到修改稿)

采用传统降温法从不同程度氘化 ($x = 0, 0.51, 0.85$) 的生长溶液中生长氘化 KH_2PO_4 (KDP) 晶体, 利用正电子湮没技术(正电子寿命谱和多普勒展宽谱)、结合X射线衍射谱(XRD) 结构分析, 对KDP晶体氘化生长的微观缺陷进行了研究, 讨论了氘化程度对晶体内部微观结构特性、缺陷类型和浓度的影响. XRD结果显示晶胞参数 a, b 值随氘含量的增加而增加, c 值无明显变化; 正电子寿命谱结果发现随着氘化浓度的提高, KDP晶体内部中性填隙缺陷以及氧缺陷不断增加, 引起晶体晶格畸变; 氢空位、K空位、杂质替位缺陷不断发生缔合反应形成复合缺陷, 缺陷浓度不断减少; 团簇、微空洞等大尺寸缺陷也在不断发生聚合反应, 缺陷浓度表现为不断减少. 多普勒实验结果表明随着氘化程度的提升, 晶体内部各类缺陷表现为同步变化. 实验结果表明, KDP晶体在低浓度氘化生长(50%以内)下缺陷反应较弱, 而在高浓度氘化(50%以上)下的缺陷反应显著增强.

关键词: 正电子湮没, KH_2PO_4 晶体, 氘化, 微观缺陷

PACS: 78.70.Bj, 71.55.-i, 61.72.J-, 77.84.Fa

DOI: 10.7498/aps.64.097802

1 引言

磷酸二氢钾晶体(KH_2PO_4 , KDP)及其同位素化合物磷酸二氘钾晶体($\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$, DKDP)具有良好的电光性能、较大的非线性光学系数和高的激光损伤阈值等优点, 在激光变频、电光调制和光快速开关等技术领域有广泛的应用, 特别是优质大尺寸的KDP晶体是目前惟一可用于惯性约束核聚变(ICF)的非线性光学晶体^[1,2]. 近年来, 随着激光技术的发展, 氘化的KDP晶体得到了广泛的关注^[3-5], 应用研究主要针对于三倍频晶体(70%—80%, DKDP), 光学开关(>98%, DKDP)以及高效宽带倍频介质晶体(12%, DKDP).

KDP(DKDP)晶体在生长过程中, 以及受到电磁场或粒子辐照的过程中都会产生微观缺陷, 这些微观缺陷是影响其光学和电学性能的重要因素. 大量研究表明^[6-11], KDP(DKDP)晶体的光吸收除本征吸收外主要受晶体中点缺陷和位错的影响, 其内部缺陷往往是不稳定的区域, 杂质缺陷区域强烈吸收激光能量后, 会造成晶体局部区域温度升高, 从而导致晶体受损. 因此, 鉴别和表征KDP(DKDP)晶体的缺陷类型和浓度是研究缺陷诱导激光损伤机理的关键. 然而, 目前关于KDP不同氘化程度的DKDP晶体研究还局限于晶体制备, 宏观性能表征以及位错、包裹体等大尺寸缺陷的研究, 缺少针对不同氘化程度下晶体内部微观缺陷的研究以及微观缺陷对宏观性能影响机理的相关

* 国家自然科学基金(批准号: 11175171)和国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11404301)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bjye@ustc.edu.cn

研究.

正电子湮没探测技术是一种无损探测手段, 因其对材料内部的结构缺陷、电子结构、动量分布和相变的敏感性, 在固体物理、材料科学等领域得到了广泛的研究和应用^[12,13]. 正电子湮没寿命谱(PALS)可以提供正电子湮没前所在处的缺陷类型及其相对含量等信息. 因为不同缺陷位置的电子密度不同, 一种缺陷对应一种正电子湮没寿命, 通过测量样品的寿命谱可以区分样品的缺陷种类(尺寸大小); 同时根据测得各寿命分量在寿命谱中的相对强度可以估算样品内各类缺陷的相对含量. 正电子多普勒展宽谱(DBS)可以提供正负电子对湮没前电子的动量分布信息, 通过构建线性参数(S , W 参数)来分析多普勒展宽谱的变化, S 参数反映了低动量电子即价电子或传导电子的动量信息, 而 W 参数反映了高动量电子即芯电子的动量信息, 这些结构用于分析材料内部缺陷的变化过程. 在晶体缺陷的研究中, 正电子对晶体的不完整性是极其灵敏的, 将正电子湮没技术引入晶体材料的缺陷研究, 已获得许多有意义的研究成果^[14-17]. 本文报道通过正电子湮没技术, 结合常规X射线衍射分析不同程度氘化对KDP晶体微观缺陷的影响机理, 给出了KDP晶体的缺陷类型和浓度与氘化浓度之间的关系.

2 样品准备和实验方案

2.1 样品的制备

实验所用的氘化KDP($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$)晶体样品为山东大学晶体材料国家重点实验室刘宝安提供^[18,19]: 氘化KDP晶体的生长溶液是以一定量的高纯KDP原料溶于重水中, 并加入适量的高纯去离子水配置而成的. 采用传统降温法从不同程度氘化的生长溶液中生长氘化KDP晶体, 晶体样品信息如表1所示. 籽晶为 z 切向的氘化KDP晶片, 所有实验均采用FP21自动控制水浴温度, 控温精度为 ± 0.1 °C, 籽晶采用正-反-正方式旋转, 转速

表1 氘化KDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$) 晶体样品信息

Table 1. Samples parameters of deuteration KDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$) crystals.

样品编号	重水含量比/%	x	备注
1#	0	0	
2#	60	0.51	单面抛光
3#	90	0.85	

为77 r/min. 晶体样品按照II类三倍频方式切割, 切割角与(001)晶面成 59° , 用X射线定向仪对切割晶片准确定向后再进行精加工.

2.2 样品的结构测量

样品的结构分析在常规X射线衍射仪上进行. XRD谱采用西南科技大学分析测试中心的X'Pert PRO型X射线衍射仪测量, 仪器的最大管压为45 kV, 最大管流为50 mA, X射线($Cu K\alpha$)的波长为0.1542 nm, 扫描范围 $20^\circ-70^\circ$.

2.3 正电子湮没寿命谱测量

正电子湮没寿命谱测量以30 μCi (1 Ci = 3.7×10^{10} Bq) 的 ^{22}Na 源为正电子源发射正电子, ^{22}Na 源采用Kapton膜密封, 两片相同的样品紧贴源形成样品-源-样品的三明治式结构, 测量于ORTEC公司的快快符合寿命谱仪进行, 谱仪的时间分辨率(FWHM)为220 ps, 道宽24.7 ps, 为保证足够的统计精度, 全谱总计数达到 2×10^6 , 最终寿命谱数据采用LIFETIME9程序^[20]进行多寿命成分数据处理.

2.4 正电子多普勒展宽谱

正电子多普勒展宽谱采用核固体物理实验室的数字化DBS谱仪测量, 谱仪由ORTEC公司的高纯锗探头以及在线数据采集系统组成, 两片样品夹着 ^{22}Na 源形成三明治夹心结构, 与探头置于同一直线, 源与探头相距约为25 cm, 测量于室温(22 °C)进行, 总计数为400万.

3 实验结果与讨论

3.1 样品结构分析

不同氘化程度的KDP晶体X射线衍射图谱如图1所示. 根据XRD图谱可知, 氘化KDP晶体与纯KDP晶体结构并没有显著的差别. 可以看出, 随着晶体氘化含量的增加, 衍射峰位逐渐向低角度区移动, 这表明晶体参数发生了变化. 通过计算各晶体的晶胞参数, 可以看出晶胞参数 a , b 值随氘含量的增加而增加, c 值则无明显变化. 这是由于晶体结构中O—D键与 c 轴几乎垂直, 而晶体中O—D键的数量随氘含量的增加所占比例增大, 因而与 c 轴垂直方向上的晶格参数(a , b 值)逐渐增大, 而晶格常数 c 因主要由 PO_4 四面体决定, 故其变化微

小. 从图1的X射线衍射曲线中还可以发现, 1#和3#样品(纯KDP和高氘KDP)的衍射峰强度明显强于2#样品. XRD峰值高度反应结晶度, 即晶体结构完整性. 低氘晶体和高氘晶体可以分别看作是低掺氘KDP晶体和低掺氢DKDP晶体, 这说明随着掺杂浓度的升高, 即取代比例越高, 衍射峰就越弱, 这将逐渐降低晶体结构的完整性.

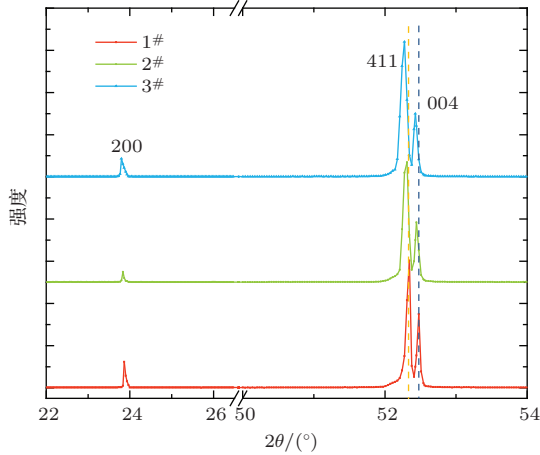


图1 (网刊彩色) 不同程度氘化KDP晶体样品的XRD衍射图

Fig. 1. (color online) XRD patterns of $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ crystals with different deuteration levels.

3.2 正电子湮没寿命谱

图2为三个样品的正电子寿命谱谱图, 采用LIFETIME9程序进行三寿命拟合, 得到正电子湮没特征参数(如表2所示), 其中 τ_1, I_1 为第一寿命及其强度, τ_2, I_2 为第二寿命及其强度, τ_3, I_3 为第三寿命及其强度, 平均寿命 τ_{ave} 的计算公式如下^[13]:

$$\tau_{ave} = \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3. \quad (1)$$

表2 不同程度氘化KDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$) 晶体样品的正电子湮没寿命特征参数

Table 2. Positron annihilation lifetime results of deuteration KDP ($K(D_xH_{1-x})_2PO_4$) crystals.

样品编号	τ_1 /ps	I_1 /%	τ_2 /ps	I_2 /%	τ_3 /ps	I_3 /%	τ_{ave} /ps
1#	133.5	8.36	335.3	88.19	903	3.45	338.0152
2#	149	13	352.1	83.9	901	3.14	343.0733
3#	201.7	35.3	419.1	62.9	1180	1.78	355.818

短寿命成分是正电子在晶体自由态的湮没寿命, 它主要反映材料中晶体本征结构的湮没特性. 通过XRD分析可以得到, 在KDP晶体的生长过程中, 氘的掺入(氘对氢的置换)将会使得KDP晶体

的晶格参数(a, b 轴)发生变大. 这与正电子寿命谱实验的第一寿命结果相一致, 随着氘含量的增加, 自由态湮没寿命随之增大.

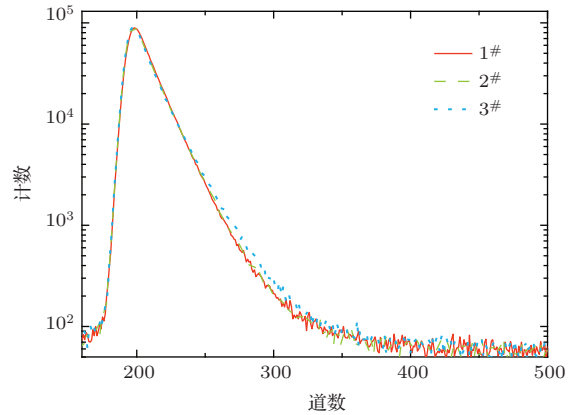


图2 (网刊彩色) 不同程度氘化KDP晶体样品的正电子湮没寿命图谱

Fig. 2. (color online) Positron annihilation lifetime spectra of $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ crystals with different deuteration levels.

而长寿命成分是正电子在材料中缺陷态的湮没寿命, 它是材料中各种缺陷机构(单空位、双空位、空位团等)的敏感量. KDP单晶的结构缺陷主要是空位缺陷和填隙原子缺陷. 中性氢填隙原子和氘填隙原子在晶格中的直接作用是畸化晶格, 无法俘获正电子形成束缚态, 其对正电子寿命的贡献体现在第一寿命上. 氧空位由于带正电, 对于正电子的俘获束缚能力很差, 正电子在氧空位处的寿命值接近完美晶格的正电子寿命, 在解谱中氧空位对正电子寿命的贡献也体现在第一寿命上. 氢空位、K空位、杂质替位缺陷以及缔合形成的复合缺陷, 由于这些缺陷对于正电子俘获效率较高, 且缺陷中电子密度比体态电子密度低, 其对正电子寿命的贡献体现在第二寿命上. 此外, 在KDP晶体的生长过程中, 由于单晶的生长溶液无法达到完美化学计量比以及生长环境无法达到完全洁净, 不可避免的会形成大尺寸的团簇或微空洞, 正电子在这些大尺寸的缺陷中将会有一定的概率形成正电子素, 其寿命将远高于普通空位缺陷, 其对正电子寿命的贡献体现在第三寿命上.

第一寿命随着氘含量的增加, 寿命值逐渐增加, 这主要是由于两方面原因造成的: 一方面, 基于氢的同位素效应, 即氘原子尺寸以及氢氘键的差异, 造成晶格结构发生了微弱的畸变; 另一方面, 由于KDP晶体的氘化生长, 氢键中氢原子被氘原子取代, 而D—O键相比于H—O键的结合力更弱,

有利于形成中性填隙缺陷(氢填隙缺陷、氘填隙缺陷等)以及氧缺陷,造成了晶格更大程度的畸变.如表2所示,纯KDP单晶和51%氘掺杂量KDP单晶的第一寿命和强度变化均不大,表明低浓度氘化对晶体内部中性填隙缺陷或氧缺陷并没有显著的提升,导致第一寿命和强度增长的主要因素是氢的同位素效应引起的晶格畸变.但随着氘的高度掺杂,即85%氘掺杂量KDP单晶的第一寿命和强度急剧增大,这说明高度氘化后,单晶体内部出现了大量的中性填隙缺陷或氧缺陷,导致第一寿命和强度显著增长的主要因素正是这些缺陷引起的晶格畸变.

随着氘含量的增加,第二寿命也在逐渐增加,而强度却在不断减少.一方面,第二寿命的增加表明缺陷内电子密度的下降,即出现了大尺寸的缺陷;另一方面,第二寿命强度的降低表明缺陷浓度的下降.因此根据正电子实验结果,结合上述分析,我们认为氘掺杂将会诱导缺陷发生缔合反应.(随着氘含量的增加,第二寿命也在逐渐增加,而强度在不断减少,这说明氘掺杂将会诱导缺陷发生缔合反应.)纯KDP单晶和51%氘掺杂量KDP单晶的第二寿命和强度变化均不大,表明低浓度氘化对晶体内部缺陷的缔合反应并没有显著的推动作用,这正是导致第二寿命微弱增长以及第二寿命强度微弱减少的主要原因.而高浓度氘化,即85%氘掺杂量KDP单晶的第二寿命和强度都发生了显著的变化,表明高浓度氘化对晶体内部缺陷的缔合反应有显著的推动作用,这正是导致第二寿命急剧增长以及第二寿命强度急剧减少的主要原因.

第三寿命反应的是KDP晶体体内的大尺寸缺陷(如位错、包裹体等),由于大尺寸缺陷的浓度极低,在测量中存在一定的误差,但我们可以分析出其反映的规律性原理.基于正电子湮没的缺陷探测原理,大尺寸缺陷的聚合并不会显著增加寿命值,但会显著降低该寿命的强度.我们认为,低浓度氘化对晶体内部大尺寸缺陷聚合并没有显著的推动作用,这是导致第三寿命和强度微弱变化的原因.而高浓度氘化将导致晶体内部大尺寸缺陷的聚合,其效果反映在第三寿命的增加以及强度的急剧减少.

3.3 正电子多普勒展宽谱

图3为正电子多普勒展宽谱的实验结果,根据多普勒展宽谱构建 S , W 参数.从图3(a)可以看出,随着氘化程度的提升, S 参数线性增长. S 参

数是综合反应材料体内缺陷状态的参数,说明随着氘化浓度的增长,KDP晶体内部缺陷不断增加.图3(b)为 S - W 参数关联图,三个KDP晶体样品在 S - W 关联图谱中的分布近似成一条直线,说明随着氘化程度的提升,KDP晶体内部缺陷变化的一致性,即KDP晶体的氘化生长将导致晶体内部各类缺陷的同步变化.

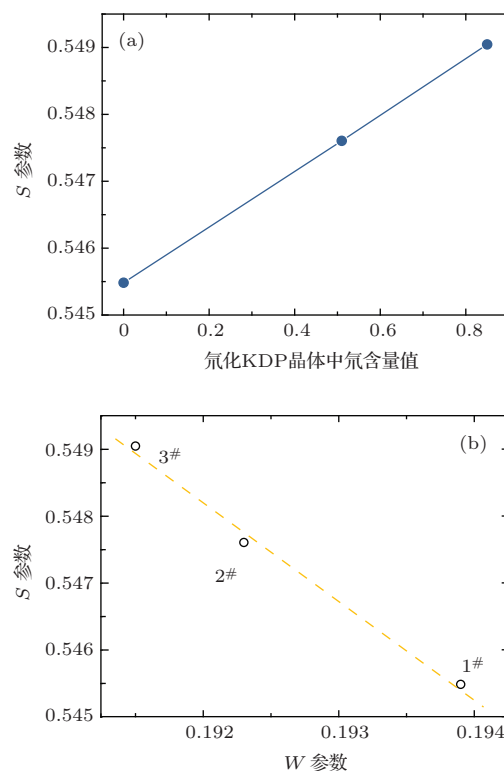


图3 (网刊彩色) 不同程度氘化KDP晶体样品的正电子湮没多普勒展宽实验结果 (a) 不同氘化程度下 S 参数变化; (b) S - W 参数关联图

Fig. 3. (color online) Positron annihilation Doppler-broadening spectra of $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ crystals with different deuteration levels. (a) Deuteration levels dependence of the S parameters in $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$; (b) the dependence of S and W parameters.

4 结论

利用正电子实验手段(正电子湮没寿命谱和多普勒展宽谱),系统研究了KDP晶体氘化生长的微观缺陷,讨论了氘化程度对晶体内部微观结构特性、缺陷类型和浓度的影响.实验分析表明,随着氘化浓度的提高,KDP晶体内部中性填隙缺陷以及氧缺陷不断增加;氢空位、K空位、杂质替位缺陷不断发生缔合反应形成的复合缺陷,缺陷浓度在不断减少;团簇、微空洞等大尺寸缺陷也在不断发生聚合反应,缺陷浓度表现为不断减少;但从晶体内部微观缺陷的整体上看, S 参数和平均寿命都在

增加, 这表明微观缺陷随着氧化浓度的增加在不断增加; 基于 S - W 图谱分析, 发现虽然各类缺陷随着氧化浓度的变化都在发生各自的变化, 但体内这些缺陷变化都是同步并且变化比例相一致. 此外, 根据正电子湮没寿命谱还发现, KDP 晶体低浓度氧化生长 (50% 以内) 下缺陷反应较弱, 而高浓度氧化 (50% 以上) 下的缺陷反应显著增强.

感谢山东大学晶体材料国家重点研究室刘宝安博士提供的实验样品以及讨论.

参考文献

- [1] Zhang K C, Wang X M 1996 *Nonlinear Optical Crystal Materials Science* (Beijing: Science Press) p93 (in Chinese) [张可从, 王希敏 1996 非线性光学晶体材料科学 (北京: 科学出版社) 第 93 页]
- [2] Guo D C, Jiang X D, Huang J, Xiang X, Wang F R, Liu H J, Zhou X D, Zu X T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 147803 (in Chinese) [郭德成, 蒋晓东, 黄进, 向霞, 王凤蕊, 刘红婕, 周信达, 祖小涛 2013 物理学报 **62** 147803]
- [3] Jiang M H 1993 *Progress In Physics* **13** 14 (in Chinese) [蒋民华 1993 物理学进展 **13** 14]
- [4] Zaitseva N, Carman L 2001 *Rrog Cryst Growth Charact Mater* **43** 1
- [5] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K 2002 *Int Mater Rev* **47** 113
- [6] Liu C S, Kioussis N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 505
- [7] Matos O M, Torchia G A, Bilmes G M, Tocho J O 2004 *Phys. Rev. B* **69** 224102
- [8] Demos S G, Staggs M, Radousky H B 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224102
- [9] Duchateau G, Geoffroy G, Dyan A, Piombini H, Guizard S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 075114
- [10] Chirila M M, Garces N Y, Halliburton L E, Demos S G, Land T A, Radousky H B 2003 *Journal Of Applied Physics* **94** 6456
- [11] Wang K P, Hang Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 077401
- [12] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science and Technology Press) p137 (in Chinese) [王少阶, 陈志权, 王波, 吴弈初, 方鹏飞, 张永学 2008 应用正电子谱学 (武汉: 湖北科学技术出版社) 第 137 页]
- [13] Wu Y C, Zhang X H 2000 *Physics* **29** 401 (in Chinese) [吴奕初, 张晓红 2000 物理 **29** 401]
- [14] Li C H, Ju X, Jiang X D, Huang J, Zhou X D, Zheng Z, Wu W D, Zheng W G, Li Z X, Wang B Y, Yu X H 2011 *Optics Express* **19** 6439
- [15] Hao Y P, Chen X L, Cheng B, Kong W, Xu H X, Du H J, Ye B J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2789 (in Chinese) [郝颖萍, 陈祥磊, 成斌, 孔伟, 许红霞, 杜淮江, 叶邦角 2010 物理学报 **59** 2789]
- [16] Zhang L J, Wang T, Wang L H, Liu J D, Zhao M L, Ye B J 2012 *Scripta Materialia* **67** 61
- [17] Zhang L J, Wang L H, Liu J D, Li Q, Cheng B, Zhang J, An R, Zhao M L, Ye B J 2012 *Acta Phys Sin.* **61** 237805 (in Chinese) [张丽娟, 王力海, 刘建党, 李强, 成斌, 张杰, 安然, 赵明磊, 叶邦角 2012 物理学报 **61** 237805]
- [18] Liu B A, Yin X, Sun X, Xu M X, Ji S H, Xu X G, Zhang J F 2012 *Journal of Applied Crystallography* **45** 439
- [19] Liu B A 2013 *Ph. Dissertation D* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [刘宝安 2013 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [20] Kansy J 1996 *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A* **374** 235

Influence of deuteration on the KH_2PO_4 crystal micro-defects characterization by using positron annihilation spectroscopy*

Zhang Li-Juan¹⁾²⁾³⁾ Zhang Chuan-Chao¹⁾ Liao Wei¹⁾ Liu Jian-Dang²⁾³⁾
Gu Bing-Chuan²⁾³⁾ Yuan Xiao-Dong¹⁾ Ye Bang-Jiao²⁾³⁾†

1) (Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics(IHEP &USTC), University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3) (Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 12 November 2014; revised manuscript received 21 December 2014)

Abstract

Deuterated potassium dihydrogen phosphate ($\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$) crystals with different deuteration levels ($x = 0, 0.51, 0.85$) were grown by conventional cooling method from deuterated solutions at Shandong University. Positron annihilation spectroscopy has been widely used to the study on micro-defects of semiconductors and other materials, which is very sensitive to the crystal structure, defect types, defect concentrations, and so on. In this paper, positron annihilation spectroscopies (positron annihilation lifetime spectroscopy and Doppler broadening spectroscopy), combined with X-ray diffraction (XRD) are used to investigate micro-defects characterization in $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ crystals. Influences of deuteration degree on the crystal structure characteristics, defect types and concentrations are discussed. It can be concluded from XRD experiments that the lattice parameters of a and b increase with the increase in deuteration levels, while no obvious change occurs on the lattice parameter c . KH_2PO_4 (KDP) crystals at low deuteration level and high deuteration level could be regarded as low deuterium-doped KDP crystal and low hydrogen-doped DKDP crystal respectively. It is indicated that the higher the replacement ratio in the crystals, the weaker the diffraction peak they show. Positron annihilation lifetimes increase clearly in the highly-deuterated KDP crystals. It is found that neutral interstitial defects and oxygen defects in the KDP crystal increase with increasing deuteration degree. And these types of defects can be attributed to lattice distortion effect. From positron annihilation lifetime results we can arrive at another conclusion that the compound defects will form and defects concentration is declined, when hydrogen vacancies, K vacancies and substitutional impurity defects continue to react by means of association reactions. These phenomena suggest that high deuteration plays a significant role in promoting association reaction of internal defects in the crystals. Furthermore, the polymerization reaction of the clusters and micro-cavities continue to occur, therefore defect concentrations will show a constant decrease. Doppler broadening spectra show that the internal defects in the crystals increase integrally with an increase of deuteration level; this agrees well with the results of positron annihilation lifetime. Moreover, Doppler broadening spectra indicate that the proportional change of these defects is synchronous and consistent with the actuality. To sum up, our experimental results suggest that the defect reaction is weak in low degree of KDP crystal deuteration growth (less than 50%), while reaction is enhanced in the high degree of deuteration growth (higher than 50%).

Keywords: positron annihilation, KH_2PO_4 crystal, deuteration, micro defects

PACS: 78.70.Bj, 71.55.-i, 61.72.J-, 77.84.Fa

DOI: 10.7498/aps.64.097802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11175171), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404301).

† Corresponding author. E-mail: bjye@ustc.edu.cn