

## 用光致发光研究不同通量辐照磷酸二氢钾晶体的缺陷

李香草 刘宝安 李猛 闫春燕 任杰 刘畅 巨新

## Photoluminescence spectrum study of defects of potassium dihydrogen phosphate crystals irradiated by different laser fluences

Li Xiang-Cao Liu Bao-An Li Meng Yan Chun-Yan Ren Jie Liu Chang Ju Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 174208 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200482

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200482>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

金刚石氮-空位缺陷发光的温度依赖性

Temperature dependence of nitrogen-vacancy optical center in diamond

物理学报. 2020, 69(12): 127802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200395>

Al纳米颗粒表面等离子体对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

六角星形MoSe<sub>2</sub>双层纳米片的制备及其光致发光性能

Synthesis and photoluminescence property of hexangular star MoSe<sub>2</sub> bilayer

物理学报. 2017, 66(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.137801>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

稀土永磁体及复合磁体反磁化过程和矫顽力

Magnetization reversal and coercivity in rare-earth permanent magnets and composite magnets

物理学报. 2019, 68(17): 177501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190364>

# 用光致发光研究不同通量辐照磷酸二氢钾晶体的缺陷\*

李香草 刘宝安 李猛 闫春燕 任杰 刘畅 巨新†

(北京科技大学数理学院, 北京 100083)

(2020年4月1日收到; 2020年5月19日收到修改稿)

磷酸二氢钾晶体中的缺陷对晶体的激光诱导损伤起着重要作用. 晶体的激光诱导损伤限制了大功率激光系统的发展. 本文用真空紫外光致发光发射谱研究了不同通量辐照下磷酸二氢钾晶体的缺陷. 与  $11.5 \text{ J/cm}^2$  辐照下的晶体及退役元件相比,  $9 \text{ J/cm}^2$  辐照下晶体的荧光谱中在  $231.55 \text{ nm}$  处出现了一个新峰. 它可能源于自捕获激子的辐照湮灭.  $9.0 \text{ J/cm}^2$  辐照晶体中主要是短链结构, 而退役元件的损伤较复杂, 有短链、中链和长链结构. 短链中的 P—O 键比长链中的短, 磷的  $3s$  轨道与氧的  $2p$  轨道重叠增加, 则自捕获激子的辐照湮灭增强. 结果显示退役元件与  $9 \text{ J/cm}^2$  辐照下晶体的结构不同. 对研究磷酸二氢钾晶体的激光诱导损伤机制有重要意义.

**关键词:** 磷酸二氢钾晶体, 缺陷, 光致发光

**PACS:** 42.70.Mp, 61.72.-y, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200482

## 1 引言

在高功率系统中如国家点火装置, 磷酸二氢钾 (potassium dihydrogen phosphate, KDP) 晶体一般用于电光转换和频率转换<sup>[1-3]</sup>. 但是 KDP 晶体的激光诱导损伤限制了激光系统的光强, 它吸引了大批研究者的关注<sup>[4,5]</sup>.

激光诱导损伤源于晶体中一些杂质或者缺陷的光吸收<sup>[1,6-10]</sup>. 晶体中的杂质和缺陷一般来自于晶体的生长及加工过程<sup>[11-14]</sup>. Pommiès 等<sup>[15]</sup>用光热探测器和荧光光谱研究了损伤前驱体, 他们发现金属杂质在激光诱导损伤过程中起着重要作用. 聚集的金属包裹体具有较高的吸收系数和热导率, 它们在激光诱导损伤过程中起着损伤前驱的作用<sup>[16-18]</sup>. KDP 晶体中的缺陷一般和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  基团相关, 很多

学者研究了 KDP 晶体中 A 和 B 基, 它们主要是由晶体中的氢键引起的. Duchateau 等<sup>[19]</sup>的研究显示出在飞秒激光辐照下 KDP 和 DKDP 晶体在  $800 \text{ nm}$  处出现 B 基和自捕获激子缺陷, 在  $266 \text{ nm}$  处则显示出 A 和 B 基<sup>[20]</sup>. 虽然很多学者研究了 KDP 晶体中的缺陷, 但是对高低通量下 KDP 晶体中缺陷变化的研究还不够.

同步辐射是一种具有高灵敏度的检测技术, 用真空紫外光谱 (vacuum ultraviolet, VUV) 可以得到 KDP 晶体微观结构变化. 本文用 VUV 光谱研究了不同通量下 KDP 晶体的缺陷, 对比了退役元件与高通量辐照下 KDP 晶体荧光光谱特征. 文章的第二部分是样品及实验信息, 第三部分是实验的结果及分析讨论, 第四部分是总结. 这项研究显示了退役元件与高通量辐照下晶体中的缺陷是不同的.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51402173) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: FRF-TP-15-099A1) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jux@ustb.edu.cn](mailto:jux@ustb.edu.cn)

## 2 实验参数

一部分样品是退役元件, 通过慢生长法生长, 原晶体尺寸为  $300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ , 实验所用样品是从原晶体中切下的三块  $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  的薄片. 退役元件经过了 400 个脉冲辐照, 其中激光波长为  $355\text{ nm}$ , 半高宽为  $1\text{ ns}$ . 激光通量最大值为  $1.8\text{ J/cm}^2$ , 平均通量为  $1.2\text{ J/cm}^2$ . 另一部分样品用慢生长法生长, 通过单点金刚石飞切技术加工为  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ . 用不同激光通量辐照 KDP 晶体形成损伤点, 激光波长为  $355\text{ nm}$ , 半高宽和频率分别为  $6.8\text{ ns}$  和  $1\text{ Hz}$ . 激光在样品表面的光斑大小为  $0.22\text{ mm}^2$ , 详细的样品及激光参数可参考文献 [21].

在北京同步辐射 4 B8 线站进行 VUV 实验. 同步加速器的能量为  $2.5\text{ GeV}$ , 电流范围为  $60\text{--}150\text{ mA}$ , 光斑为  $1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ,  $1\text{ m}$  的 Seya 单色仪 ( $1200\text{ g/mm}$ ,  $120\text{--}450\text{ nm}$ ,  $1\text{ nm}$ ) 和 Acton SP-308 单色仪 ( $600\text{ g/mm}$ ,  $330\text{--}900\text{ nm}$ ) 用于测试发射谱, 激光激发波长为  $155\text{ nm}$ . 样品腔中的真空度为  $1 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ . 每个 KDP 样品分别测试了  $200\text{--}400\text{ nm}$  和  $400\text{--}800\text{ nm}$  范围的发射谱, 步长为  $1\text{ nm}$ , 时间间隔为  $3\text{ s}$ , 用 Hamamatsu H8259-01 光子计数探测信号.

## 3 结果与讨论

图 1 显示了不同通量辐照下 KDP 晶体的光致发光 (photoluminescence, PL) 发射谱. 在  $400\text{--}800\text{ nm}$  范围内有一个宽带, 这个波段的中心位置是  $477\text{ nm}$ . 高能量边的范围为  $200\text{--}400\text{ nm}$ ,  $9.0\text{ J/cm}^2$  辐照样品的中心位置是  $232\text{ nm}$ , 而退役元件与  $11.5\text{ J/cm}^2$  辐照样品的中心位置为  $269\text{ nm}$ . 从图 1 中可以看出,  $9.0\text{ J/cm}^2$  辐照下 KDP 晶体

的光谱中有一个强峰. 不同通量辐照下 KDP 晶体的发射谱拟合如图 2 和图 3 所示, 每个高斯峰代表了一种缺陷.

表 1 列出了对应于图 2 的高斯拟合参数, 当前的拟合可以很好地分析发射谱. 从图 2 可以看出, 不同通量辐照下晶体光谱的峰型和峰位相似, 在  $400\text{--}800\text{ nm}$  波长范围内有三个峰, 分别为 A, B 和 C, 这些峰源自不同的缺陷.

Müller<sup>[22]</sup> 用电子顺磁共振及光谱研究了 KDP 晶体的本征缺陷, KDP 晶体中最常见的缺陷有两种: 空位 (L 缺陷) 和双占有氢键 (D 缺陷). 在晶体生长过程中会引入大量 L 缺陷, 晶体中的

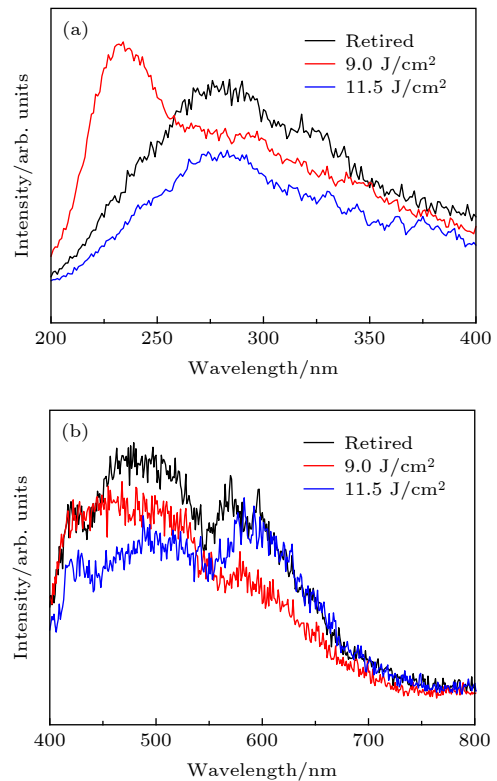


图 1 不同通量辐照下 KDP 晶体的 PL 发射谱, 测量能量范围为 (a)  $200\text{--}400\text{ nm}$ ; (b)  $400\text{--}800\text{ nm}$

Fig. 1. PL emission spectra of KDP crystal with different flux irradiations measured from (a)  $200\text{ to }400\text{ nm}$  and (b)  $400\text{ to }800\text{ nm}$ .

表 1  $400\text{--}800\text{ nm}$  范围内不同通量辐照下 KDP 晶体 PL 发射谱的高斯拟合参数

Table 1. Parameters of peaks with Gaussian fitting for samples irradiated by different flux irradiations measured from  $400\text{ to }800\text{ nm}$ .

Peak	Position/nm			Area/arb. units.			FWHM/nm		
	Retired	$9.0\text{ J/cm}^2$	$11.5\text{ J/cm}^2$	Retired	$9.0\text{ J/cm}^2$	$11.5\text{ J/cm}^2$	Retired	$9.0\text{ J/cm}^2$	$11.5\text{ J/cm}^2$
A	420.27	430.52	423.87	0.12	0.35	0.13	15.38	45.14	19.41
B	479.19	480.94	480.54	2.23	1.50	1.12	88.95	91.53	80.68
C	587.24	578.64	593.58	2.40	1.68	2.51	116.60	140.89	122.17

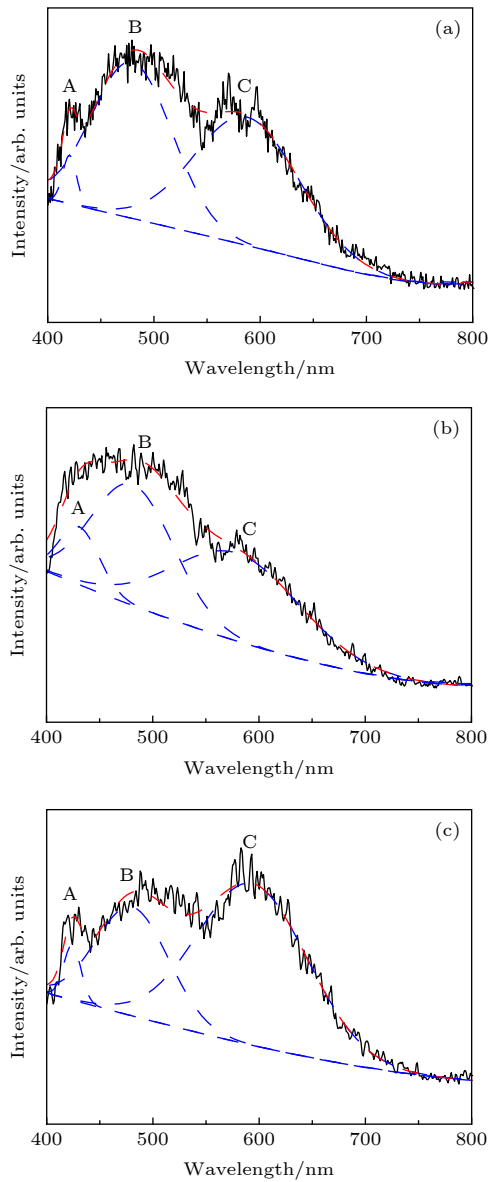


图 2 400—800 nm 范围内不同通量辐照下 KDP 晶体的 PL 发射谱 (a) 退役元件; (b) 9.0 J/cm<sup>2</sup>; (c) 11.5 J/cm<sup>2</sup>. 黑色线是实验光谱, 红线是拟合叠加谱, 蓝线为高斯拟合曲线

Fig. 2. PL emission spectra of KDP crystals with different flux irradiations measured from 400 to 800 nm: (a) Retired; (b) 9.0 J/cm<sup>2</sup>; (c) 11.5 J/cm<sup>2</sup>. The black solid lines represent the experiment spectra, the red dotted lines represent the simulated spectra, and the blue lines represent the Gaussian fitting curve.

A 基是由 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 失去一个质子引起的, 它是一个空穴捕获中心. A 基的形成方式一般有两种: 一种方式与 L 缺陷有关, 即 L + h<sup>+</sup> → L<sup>+</sup> ≡ A; 另一种方式为辐照空穴, Setzler 和 Halliburton<sup>[23]</sup> 通过电子顺磁共振研究认为 A 基浓度与中性氢原子有关. 氢离子捕获一个电子后转变成一个中性氢原子, 氢原子从正常晶格中排出, 与空位最邻近的氧原子捕

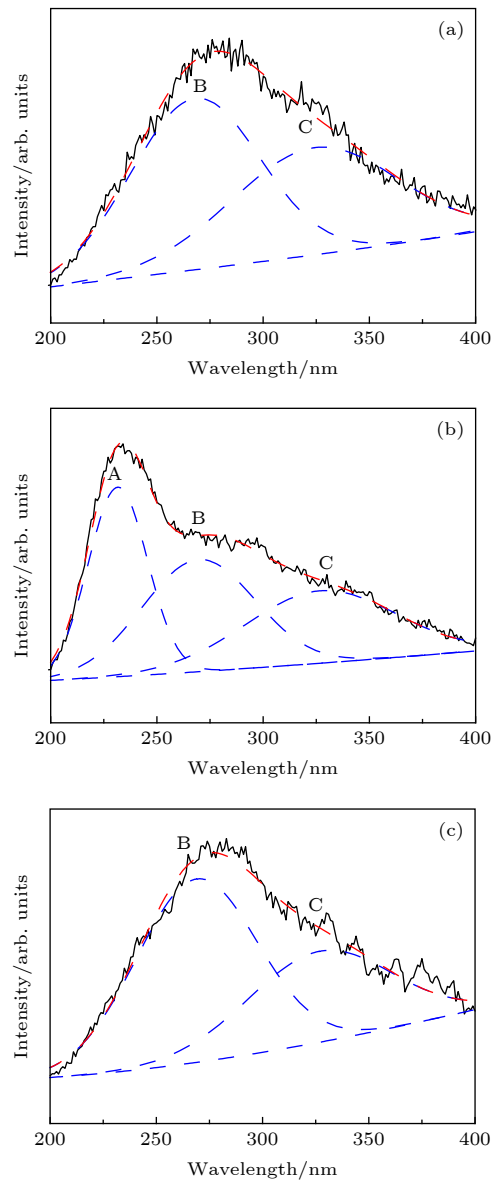


图 3 200—400 nm 范围内不同通量辐照下 KDP 晶体的 PL 发射谱 (a) 退役原件; (b) 9.0 J/m<sup>2</sup>; (c) 11.5 J/m<sup>2</sup>. 图中黑色线是实验光谱, 红线是拟合叠加谱, 蓝线为高斯拟合曲线

Fig. 3. PL emission spectra of KDP crystals with different flux irradiations were measured from 200 to 400 nm: (a) Retired; (b) 9.0 J/m<sup>2</sup>; (c) 11.5 J/m<sup>2</sup>. The black solid lines represent the experiment spectra, the red dotted lines represent the simulated spectra and blue lines represent the Gaussian fitting curve.

获一个空穴然后形成 A 基. 中性氢原子处于自由位置会形成 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 基团 (D 缺陷)<sup>[24]</sup>. 间隙氢离子是 KDP 晶体中最常见的电子捕获中心.

很多学者研究了磷酸玻璃的辐照诱导缺陷, 400—800 nm 范围内的 PL 带一般是由激光诱导损伤点的缺陷引起的<sup>[25-27]</sup>. 从图 2 可以看出, 不同通量辐照下 KDP 晶体的缺陷种类相同, 文献中已

表 2 200—400 nm 范围内不同通量辐照下 KDP 晶体 PL 发射谱的高斯拟合参数

Table 2. Parameters of peaks with Gaussian fitting for samples irradiated by different flux irradiations measured from 200 to 400 nm.

Peak	Position/nm			Area/arb. units			FWHM/nm		
	Retired	9.0 J/cm <sup>2</sup>	11.5 J/cm <sup>2</sup>	Retired	9.0 J/cm <sup>2</sup>	11.5 J/cm <sup>2</sup>	Retired	9.0 J/cm <sup>2</sup>	11.5 J/cm <sup>2</sup>
A		231.55			2.00			32.89	
B	268.01	269.61	269.04	3.33	2.26	2.29	71.66	62.61	67.12
C	324.02	326.95	326.82	2.67	1.94	1.35	91.90	83.30	79.92

给出这些 PL 带对应的缺陷. 如 Chiodini 等<sup>[28]</sup>认为 420 nm 荧光带是由氧缺陷中心 (ODCs) 引起的. 479.19 nm PL 带源于 L 缺陷, 其在 KDP 晶体的光吸收中起着重要的作用. 587.24 nm PL 带则源于磷氧空穴. 表 1 和表 2 列出了高斯拟合的光谱参数, 可以看出发射谱是由几个重叠的高斯峰组成.

图 3 显示出晶体在高能量边具有相似的荧光性质, 表 2 给出了对应于图 3 的每个高斯峰参数. 从图 3 可以看出, 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照下晶体的荧光谱在 231.55 nm 处出现了一个新峰. 根据 Ogorodnikov 等<sup>[29]</sup>的研究可知, 236 nm 处的本征荧光带是由自捕获激子的辐照湮灭引起的. 从图 3 可以看出每个光谱都存在 B 和 C 峰的叠加. Ogorodnikov 和 Shul'gin<sup>[30]</sup>认为 260 nm 处的荧光带是由自捕获激子的辐照衰减引起的. Chiodini 等<sup>[28]</sup>认为 SiO<sub>2</sub> 光致发光谱中的 326 nm 荧光带是由 ODCs 引起的. 因此, 推测图 3 中的 C 峰源于 KDP 晶体损伤区的氧缺陷中心.

在居里温度 ( $T_c = 123$  K) 以下, KDP 晶体荧光带中的 236 nm 主要是由 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 基团引起的. 根据之前的研究结果<sup>[21]</sup>, 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中主要是短链结构, 而 11.5 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中主要是中链结构, 退役元件的损伤较复杂, 有短链、中链和长链结构. 短链中的 P—O 键比长链中的短, 磷的 3s 轨道与氧的 2p 轨道重叠增加, 则自捕获激子的辐照湮灭增强. 因此, 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中出现 231.55 nm 荧光带, 说明退役元件中的缺陷与 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中的缺陷不同.

## 4 结 论

用真空紫外光致发光谱研究不同通量辐照下 KDP 晶体的缺陷, 揭示了 KDP 晶体中不同损伤点荧光带的起因. 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中的

231.55 nm 荧光带源于自捕获激子的辐照湮灭. 这显示出退役元件中的缺陷与 9.0 J/cm<sup>2</sup> 辐照晶体中的缺陷不同. 本工作对 KDP 晶体中的缺陷有了更深层次的理解.

## 参考文献

- [1] Carr C W, Radousky H B, Demos S G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 127402
- [2] Boopathi K, Rajesh P, Ramasamy P, Manyum P 2013 *Opt. Mater.* **35** 954
- [3] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K 2002 *Int. Mater. Rev.* **47** 113
- [4] Schmid A, Kelly P, Bräunlich P 1977 *Phys. Rev. B* **16** 4569
- [5] Tien A C, Backus S, Kapteyn H, Murnane M, Mourou G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3883
- [6] Swain J, Stokowski S, Milam D, Rainer F 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 350
- [7] Yokotani A, Sasaki T, Yoshida K, Yamanaka T, Yamanaka C 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 1030
- [8] Singleton M F, Cooper J F, Andresen B D, Milanovich F P 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 857
- [9] Demos S G, Yan M, Staggs M, De Yoreo J J, Radousky H B 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2367
- [10] Jiang H, McNary J, Tom H W K, Yan M, Radousky H B, Demos S G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3149
- [11] Demos S G, Staggs M, Radousky H B 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224102
- [12] Davis J E, Hughes R S, Lee H W H 1993 *Chem. Phys. Lett.* **207** 540
- [13] Marshall C D 1994 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **11** 774
- [14] Chirila M M, Garces N Y, Halliburton L E, Demos S G, Land T A, Radousky H B 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6456
- [15] Pommiers M, Damiani D, Le Borgne X, Dujardin C, Surmin A, Birolleau J C, Pilon F, Bertussi B, Piombini H 2007 *Opt. Commun.* **275** 372
- [16] Paul De Mange, Christopher W. Carr, Raluca A. Negres, 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 103103
- [17] Wang K, Fang C, Zhang J, Sun X, Wang S, Gu Q, Zhao X, Wang B 2006 *J. Cryst. Growth* **287** 478
- [18] Paul De Mange R A N, Christopher W C 2006 *Opt. Express* **14** 5313
- [19] Duchateau G, Geoffroy G, Dyan A, Piombini H, Guizard S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 075114
- [20] Duchateau G, Geoffroy G, Belsky A, Fedorov N, Martin P, Guizard S 2013 *J. Phys. Condens Matter* **25** 435501
- [21] Li X, Liu B A, Yan C, Liu C, Ju X 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 816
- [22] Müller K A 1987 *Ferroelectrics* **72** 273

- [23] Setzler S D, Stevens K T, Halliburton L E 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2643
- [24] Harris L B, Vella G J 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 4550
- [25] Griscom D L, Friebele E J, Long K J, Fleming J W 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3743
- [26] Archidi M E, Haddad M, Nadiri A 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116** 145
- [27] Ehrt D, Ebeling P, Natura U 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **263** 240
- [28] Chiodini N, Meinardi F, Morazzoni F, Paleari A, Scotti R, Di Martino D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3209
- [29] Ogorodnikov I N, Pustovarov V A, Cheremnykh V S 2003 *Opt. Spectrosc.* **95** 385
- [30] Ogorodnikov I N, Shul'gin B V 2001 *Opt. Spectrosc.* **91** 224

## Photoluminescence spectrum study of defects of potassium dihydrogen phosphate crystals irradiated by different laser fluences\*

Li Xiang-Cao   Liu Bao-An   Li Meng   Yan Chun-Yan  
Ren Jie   Liu Chang   Ju Xin<sup>†</sup>

(School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

( Received 1 April 2020; revised manuscript received 19 May 2020 )

### Abstract

The laser-induced damage to potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal restricts the development of high power laser systems and attract the attention of researchers. The defects are essential for the understanding of the laser-induced damage to KDP crystals. The defects in KDP crystals are commonly related to  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  groups. The defects of KDP crystal have been studied extensively, however the changes of defects of KDP crystal with low fluence and high fluence have not been investigated sufficiently. The synchrotron radiation technology is a sensitive method of detecting the defects. The vacuum ultraviolet photoluminescence (PL) emission spectra can provide microscopic structural changes in KDP crystals. In this work, we investigate the defects of KDP crystals irradiated with different fluences by vacuum ultraviolet PL emission spectra. The vacuum ultraviolet spectra are obtained at the 4B8 beam line in Beijing synchrotron radiation facilities. Each KDP crystal spectrum is measured from 200 to 400 nm and 400 to 800 nm. The emission spectra of KDP crystal irradiated with different fluences are fitted for illustration. Each Gaussian curve represents a kind of defect. Comparing the retired components with KDP crystal irradiated by  $11.5 \text{ J/cm}^2$ , the new band at 231.55 nm emerges in the spectra of KDP crystal irradiated by  $9.0 \text{ J/cm}^2$ . The intrinsic luminescence band is assigned to the radiative annihilation of self-trapped excitons. According to our previous work, the short chain structures mainly exist in the crystal irradiated by  $9.0 \text{ J/cm}^2$ , and the long chain structure is mainly in the crystal irradiated by  $11.5 \text{ J/cm}^2$ . The retired components have the short, medium and long chain. The length of P—O bond in the short chain is shorter than that in the long chain structure. The overlap between phosphorus 3s orbitals and oxygen 2p increases, and the radiative annihilation of STEs becomes stronger. So the band at 231.55 nm emerges in the spectrum of KDP crystal irradiated by  $9.0 \text{ J/cm}^2$ . It suggests that the structure of the retired component and the structure of KDP crystal irradiated by  $9.0 \text{ J/cm}^2$  are different. The results provide an insight into the defects in KDP crystals. It is meaningful to study the mechanism of laser-induced damage to KDP crystal.

**Keywords:** potassium dihydrogen phosphate crystal, defect, photoluminescence

**PACS:** 42.70.Mp, 61.72.-y, 78.55.-m

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200482

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51402173) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-15-099A1).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jux@ustb.edu.cn](mailto:jux@ustb.edu.cn)