

СЕРГЕЙ НАКОНЕЧНЫЙ

Исследование электронно-дырочных и
интерстициал-вакансионных процессов
в монокристаллах MgO и LiF методами
термоактивационной спектроскопии



Работа выполнена в Институте физики Тартуского университета.

Диссертация признана полностью соответствующей требованиям на соискание ученой степени Doctor of Philosophy (PhD) по специальности физика твердого тела и принята к защите на Ученом Совете Института физики Тартуского университета 17.06.2011 года.

Руководители: канд. физ.-мат. наук, Тийт Кярнер, Институт физики Тартуского университета
док. физ.-мат. наук, профессор Александр Лущик, Институт физики Тартуского университета

Оппоненты: доктор физики (Dr phys) Анатолий Попов, Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

Защита: 31.08.2011, Тартуский университет, Эстония

This work has been supported by graduate school „Functional materials and processes“ receiving funding from the European Social Fund under project 1.2.0401.09-0079 in Estonia.



European Union
European Social Fund



Investing in your future

ISSN 1406-0647

ISBN 978-9949-19-795-8 (trükis)

ISBN 978-9949-19-796-5 (PDF)

Autoriõigus: Sergei Nakonetsñõi, 2011

Tartu Ülikooli Kirjastus

www.tyk.ee

Tellimus nr. 442

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	6
СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	8
1. ВВЕДЕНИЕ	9
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	12
2.1. Объекты исследования	12
2.2. Методика исследований	13
3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ MgO	19
3.1. Кристаллическая структура.....	19
3.2. Дефекты.....	20
3.3. Термолюминесценция MgO	21
4. Результаты	23
4.1. Результаты исследования чистых и легированных моно- кристаллов MgO	23
4.1.1. Электронные процессы	23
4.1.1.1. Примесные электронные возбуждения – MgO:Ge	23
4.1.1.2. Локализованные дырки– MgO:Be и MgO:Ca ...	26
4.1.2. Ионные процессы, Н-центры в MgO и MgO:Al.....	35
4.1.3. Возможности применения $e-h$ и интерстициал- вакансионных процессов в дозиметрии	43
4.2. Результаты исследования кристаллов LiF	47
4.2.1. Монокристаллы фторида лития.....	47
4.2.2. Низкотемпературная ТСЛ монокристаллов LiF	48
4.2.3. Высокотемпературные радиационные дефекты и ТСЛ в LiF.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
КОККУVÖTE.....	63
SUMMARY	66
БЛАГОДАРНОСТИ	69
ЛИТЕРАТУРА	70
PUBLICATIONS	73
CURRICULUM VITAE (CV)	151

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Список публикаций, выносимых на защиту:

- I T. Kärner, S. Dolgov, M. Kirm, P. Liblik, A. Lushchik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi. Electronic excitations and luminescence in MgO: Ge single crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **166–167**, 232–237, 2000.
- II T. Kärner, S. Dolgov, N. Mironova-Ulmane, S. Nakonechnyi, and E. Vasil'chenko, Anion interstitials in neutron-irradiated MgO single crystals, *Radiation Measurements* **33**, 625–628, 2001.
- III T. Kärner, S. Dolgov, A. Lushchik, N. Mironova-Ulmane, S. Nakonechnyi, and E. Vasil'chenko High-temperature thermoluminescence manifestations of anion interstitials in neutron-irradiated pure and doped single crystals of MgO, *Radiation Effects and Defects in Solids* **155**, 171–175, 2001.
- IV S. Dolgov, T. Kärner, A. Lushchik, A. Maaros, N. Mironova-Ulmane, and S. Nakonechnyi, Thermoluminescence centers created selectively in MgO crystals by fast neutrons, *Radiation Protection Dosimetry* **100**, 127–130, 2002
- V S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, P. Liblik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Luminescence of [Be]⁺ centre in MgO:Be, *Radiation Measurements* **38**, 699–702, 2004.
- VI S. Dolgov, E. Feldbach, A. Kärkkänen, T. Kärner, P. Liblik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Low-temperature (4–295 K) thermoluminescence of pure and Ca-doped MgO single crystals, *Physica Status Solidi C* **2**, 422–425, 2005.
- VII S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, and E. Vasil'chenko, Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 379–394, 2006.
- VIII E. Vasil'chenko, I. Kudryavtseva, T. Kärner, A. Lushchik, V. Nagirnyi, and S. Nakonechnyi, Creation of stable defects by VUV radiation, electrons and swift ions in LiF crystals at 8 or 300 K, *Izv. VUZOV, Fizika (Изв. вузов. Физика)* **49**, (10) 111–114, 2006.
- IX S.A. Dolgov, T. Kärner, A. Lushchik, A. Maaros, S. Nakonechnyi, and E. Shablonin, Trapped-hole centers in MgO single crystals, *Physics of the Solid State* **53**, 1244–1252, 2011 [С.А. Долгов, Т. Кярнер, А. Лущик, А. Маароос, С. Наконечный, Е. Шаблонин, Локализованные дырки в монокристаллах MgO, *Физика Твердого Тела* **53**, 1179–1187, 2011].

Список публикаций автора, не касающихся темы работы:

- X S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, V_{OH-Be} – a new and unusual member in the family of V centres, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 8881–8888, 2002.
- XI S.A. Dolgov V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Electron paramagnetic resonance of $[Be]^+$ centre in MgO:Be, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 6871–6878, 2003.
- XII T. Kärner, S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Paramagnetic centers in Be-doped MgO single crystals, *Radiation Effects and Defects in Solids* **185**, 163–166, 2003.
- XIII V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Spin relaxation processes in the defect hole of Be-doped MgO single crystals, *Physica Status Solidi C* **2**, 426–429, 2005.
- XIV V. Bichevin, H. Käambre, and S. Nakonechnyi, Temperature dependence of the excimer laser coloration of KBr, *Physica Status Solidi A* **168**, 55–61, 1998.

Вклад автора в публикации, выносимые на защиту:

- Публикация I.** Измерение рентгено- и термостимулированной люминесценции, оформление результатов.
- Публикация II.** Измерение спектров ЭПР, их обработка и анализ. Измерение ТСЛ. Оформление результатов и рисунков для публикации.
- Публикация III.** ТСЛ и ЭПР измерения, обработка результатов и подготовка к публикации.
- Публикация IV.** Измерение ТСЛ, обработка и анализ результатов, оформление рисунков.
- Публикация V.** ЭПР и ТСЛ измерения, обработка результатов и подготовка к публикации.
- Публикация VI.** Запуск аппаратуры и измерения низкотемпературной ТСЛ, анализ результатов.
- Публикация VII.** Измерение низкотемпературных ТСЛ, спектров катодолюминесценции и отжига ЭПР-сигналов. Обработка и анализ соответствующих результатов.
- Публикация VIII.** Измерение высокотемпературной ТСЛ и спектров оптического поглощения, анализ и оформление соответствующих результатов.
- Публикация IX.** Участие в обсуждениях результатов и выработке общей концепции статьи, суммирование результатов по разным дырочным центрам.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДФ	дефекты Френкеля
$e-h$	электронно-дырочный
i-v	интерстициал-вакансионный
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ТАС	термоактивационная спектроскопия
ТСЛ	термостимулированная люминесценция
E_a	энергия активации
ρ_0	частотный фактор
X-облучение	облучение рентгеновскими лучами (X-лучами)
E_g	ширина запрещенной зоны
c-зона	зона проводимости
v-зона	валентная зона
e	электрон
h	дырка
V_K -центр, АЛД	автолокализованная дырка
АЛЭ	автолокализованный экситон
ЭВ	электронное возбуждение
$h\nu$	энергия фотона
УФ, ВУФ	ультрафиолет, вакуумный ультрафиолет
n_f	быстрый нейтрон
v_a	анионная вакансия
v_c	катионная вакансия
ЩГК	щелочно-галоидный кристалл

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие наукоемкой промышленности во всём мире резко способствует росту применения ядерных технологий. Прежде всего, это обусловливается необходимостью удовлетворять потребности быстро развивающихся ядерной и, в ближайшем будущем, термоядерной энергетики. Ядерные технологии находят активное применение и в таких производственных областях как медицина, пищевая промышленность, сельское хозяйство, защита окружающей среды и многие другие. Все это создает потребность в новых материалах, как устойчивых к радиации для ядерной энергетики, так и в материалах, чувствительных к радиации и применяемых в дозиметрах.

Пятьдесят лет развития персональных дозиметров привело к их интенсивному применению (см., например, [1–4]). К настоящему времени разработаны люминесцирующие материалы для определения дозы и интенсивности рентгеновского и γ -излучения, электронного, протонного и ионного потоков. Развитие термолюминесцентной дозиметрии γ -излучения, основанной на использовании LiF [1–4] и Al_2O_3 [5], было особенно успешным. Несмотря на это, люминесцентная дозиметрия быстрых нейтронов (n_f) не нашла пока практического применения (см. [6–8]). Основная трудность в создании люминесцентных дозиметров n_f связана с тем, что поглощенная доза быстрых нейтронов приблизительно в 20 раз более опасна для человека, чем такая же поглощённая доза γ -излучения [9]. Если бы поток радиации состоял только из n_f , то проблему их дозиметрии можно было бы решить довольно просто. В действительности же мы имеем дело со смешанным нейтронным и γ -излучением. Это приводит к необходимости детектировать в 20 раз меньшие поглощённые дозы n_f , чем поглощенные дозы гамма излучения. До сих пор не было найдено удобного и простого решения этой проблемы для персональной дозиметрии, тем не менее, предложено несколько возможных путей выхода из создавшейся ситуации [1–5].

Проблема, в принципе, может быть решена при использовании факта, что линейная передача энергии от электрона или для протона отдачи к кристаллу отличается более чем в тысячи раз. При малых дозах γ -излучения и β -частиц плотность ионизации в тысячи раз меньше, чем при тех же дозах протонов или α -частиц. В то же самое время, если дозы достаточно малы и следы ионизации, созданные отдельными частицами, виртуально не перекрываются, световая сумма термолюминесценции линейно зависит от дозы радиации.

В 1973–74 гг. был предложен иной возможный принцип регистрации n_f на фоне γ -излучения: n_f и протоны отдачи приводят к созданию дефектов Френкеля (ДФ) в ряде широкощелевых материалов (например, в MgO), в то время как γ -излучение практически не создает ДФ [10]. Эта возможность селективной дозиметрии n_f была также изучена с использованием

большинства высокочувствительных люминесцентных методов, а также метода экзоэлектронной эмиссии [7, 11, 12].

Несмотря на напряжённые исследования, до сих пор нет готовых эффективных дозиметрических материалов для целей персональной дозиметрии n_f ; они либо мало чувствительны, либо обладают слишком низкой термической стабильностью. На сегодняшний день ясно, что для решения проблемы необходимо основательно изучить зависимость интенсивности люминесценции вещества от плотности возбуждения для всех основных механизмов люминесценции, а также изучить различные механизмы создания радиационных структурных дефектов при облучении материалов высокоэнергетическими фотонами и тяжёлыми частицами различных энергий.

Есть два основных механизма для долгосрочного хранения энергии в облучённых широкощелевых материалах. Первый из них – так называемый электронно-дырочный ($e-h$) механизм, второй – интерстициал-вакансионный ($i-v$) механизм. В схеме энергетических зон диэлектрика зона проводимости (c -зона) и валентная зона (v -зона) разделены широкой щелью запрещённой энергии (шириной E_g). Если кристалл содержит локальные уровни энергии (ловушки) для электронов (e) и дырок (h), то облучение, создающее электроны в c -зоне и дырки в v -зоне, приводит к локализации e и h в пространственно разделённых местах кристалла. Если ловушки для e и h достаточно глубоки, эти места локализации в кристалле не изменяются после окончания облучения. При последующем нагреве кристалла, тепловые флуктуации могут перевести электрон/дырку из ловушки в c - или v -зону, где носитель заряда становится подвижным и может рекомбинировать со все еще захваченной дыркой/электроном. В γ -дозиметрии мы обычно имеем дело с материалами, в которых число электронных и дырочных ловушек фиксировано и не изменяется в течение облучения.

Второй механизм учёта поглощенной дозы связан со способностью облучения не только заполнять электронные и дырочные ловушки, существовавшие до облучения, но также и создавать пары ДФ: междузельные ионы (интерстициалы) и вакансии, которые могут служить как ловушки для e и h [13]. Последующий нагрев кристалла приводит к аннигиляции ДФ, сопровождаемой термостимулированной люминесценцией (ТСЛ). Кроме ТСЛ пиков, обусловленных температурным освобождением, например, e из уже имевшихся до облучения ловушек, возникают также и пики ТСЛ, связанные с индуцированными облучением ДФ. Особый интерес здесь представляют устойчивые к облучению простые и комплексные оксиды с большой величиной E_g . В течении последних лет в Институте физики (Тарту) разработаны методы высокотемпературного (~ 3200 К) выращивания кристаллов MgO , легированных ионами Ge^{2+} и Cr^{3+} . Последнее обстоятельство позволило систематически изучить эти материалы в спектральном диапазоне 1,5–9 эВ при различных методах возбуждения.

Цель настоящей работы – исследование $e-h$ и $i-v$ процессов в чистых и легированных монокристаллах MgO и LiF комплексом методов термоактивационной спектроскопии. Выбранные объекты исследования являются потенциальными претендентами для использования в люминесцентных детекторах для персональной дозиметрии быстрых нейтронов в смешанных нейтронно-гамма полях.

Работа базируется на экспериментальных результатах, опубликованных в выносимых на защиту статьях [I–IX]. Большинство приведенных в работе экспериментальных результатов получены автором данной работы в лаборатории физики ионных кристаллов Тартуского университета. Анализ результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научными руководителями Т. Кярнером и А. Луцником.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Исследованные нами чистые и легированные ионами Al^{3+} , Be^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Ge^{2+} , OH^- монокристаллы MgO в большинстве были выращены А. Маароосом методом дуговой плавки в лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Тартуского университета. При выращивании использовался бестигельный метод роста из расплава, причём стенки ёмкости имеют тот же состав, что и выращиваемое вещество и играют роль затравочного кристалла. В основу положен видоизменённый метод роста по методу Штебера [14], в комбинации с другими методами [15] выращивания монокристаллов. Для получения высоких температур была использована двухэлектродная дуговая печь (сила тока 250–300 А) исходным сырьём служила окись магния “ос.ч. 11–2”, для выращивания легированных кристаллов исходный порошок был смешан с активирующими соединениями марки “ос.ч.” и “Alfa Aesar 99,99%”. Исходный материал был предварительно спрессован в блоки под давлением 290 кг/см². Развернутое описание метода выращивания представлено в работе [16].

Вышеописанной методикой получены чистые, активированные Be^{2+} , Ca^{2+} , Ge^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и другие монокристаллы MgO величиной 20×20×10 мм³. Среднее содержание металлических примесей в кристаллах около 10 ppm. Для сравнительной характеристики использовались кристаллы, выращенные в Окриджской национальной лаборатории (США).

Монокристаллы LiF , используемые в данной работе, были получены из различных источников. Монокристаллы LiF -1 были выращены методом Стокбаргера с применением цикла очистки, включающего и многократную зонную плавку. Данная процедура позволила удалить примеси Na^+ , Cl^- , O^{2-} и OH^- . Кристаллы LiF -2 были выращены в Германии (Korth Kristalle) методом Киропулоса в инертной атмосфере из соли, подвергнутой химической очистке. Данные образцы кристалла содержали примесные ионы Na^+ и, в меньшем количестве, Mg^{2+} . Монокристаллы LiF -3 были выращены также методом Стокбаргера из солей, содержащих Mg^{2+} и следы Ti^{3+} . Кроме того, исследовались и другие монокристаллы LiF , например, $\text{LiF}:\text{Na}$ и $\text{LiF}:\text{Mg}(100 \text{ ppm}), \text{Ti}(10 \text{ ppm})$ – хорошо известный материал для дозиметров TLD-100.

Облучение большинства кристаллов осуществлялось в Ядерном исследовательском центре Латвии (облучение нейтронами), Уральском политехническом институте (Екатеринбург, Россия, облучение протонами и нейтронами), в центрах синхротронного излучения в Лунде (MAX-lab, Швеция) и Гамбурге (HASYLAB, DESY, Германия). В Институте физики, кристаллы облучались электронами – пучок электронов с энергией 1,5–30 кэВ или импульсный источник с энергией до 300 КэВ и плотностью тока в импульсе (3 нс) до 250 А/см²; а также α -частицами – с помощью изотопных источников; и X-лучами – на установках разных типов,

подробнее описанных в соответствующих статьях. Плотность потока нейтронов при облучении кристаллов составляла 10^{14} – 10^{17} см⁻², со средней энергией нейтронов 2 МэВ. Часть кристаллов LiF была предварительно облучена быстрыми ионами ²³⁸U, ¹⁹⁷Au и ⁸⁴Kr (0,8–2,5 ГэВ) на линейном ускорителе UNILAC в Дармштадте (Германия).

2.2. Методика исследований

Для проведения комплексного исследования кристаллов необходимо использование достаточного количества методик, обеспечивающих создание более или менее полной картины исследуемых объектов. При облучении объектов в них возникали термически неравновесные дефектные состояния, релаксации которых препятствует энергетический барьер. Энергию, необходимую для преодоления барьера, можно получить при нагревании объекта. Регистрируя релаксацию дефектов при нагреве объекта, можно получить информацию как о высоте энергетического барьера (энергию активации E_a), так и информацию о сопутствующем изменении энтропии (частотный фактор p_0). Температура теплового распада дефектов зависит от обоих параметров, и однозначно связана с данным дефектом. Из-за этого, применяя различные методы спектроскопии при изучении дефектов и регистрируя термическую зависимость соответствующих спектров, можно получить информацию о конкретных дефектах, образующихся при облучении, и идентифицировать их. По этой причине в данной работе широко использовались методы термоактивационной спектроскопии (ТАС).

В ходе проведенного нами исследования нашли применение следующие конкретные методы:

1. Термостимулированная люминесценция

При использовании различного экспериментального оборудования было возможно измерять ТСЛ в промежутке температур 3,9–800 К. Для измерения высокотемпературной ТСЛ применялась установка SYSTEM 310 TLD Reader, изготовленная фирмой BROWN TELEDYNE ENGINEERING (USA). В ходе экспериментов нагрев кристаллов проводился при температурах от 293 до 773 К. Отжиг производился с постоянной скоростью 2,86 К/с в среде газообразного азота N₂. Данная скорость была подобрана на основе имеющейся аппаратуры: поскольку максимальное время измерения спектра было аппаратурно запрограммировано, то эта скорость была наименьшей, обеспечивающей использование полного охвата температур данного прибора.

Нижний уровень измерений прибора ограничен чувствительностью фотоэлектронного умножителя. Измерение образцов при температуре выше 773 К ограничено инфракрасным излучением от нагревающего элемента. Для уменьшения инфракрасного излучения применялся специальный световой фильтр. Оборудование позволяло использовать опти-

ческие фильтры для отсекаемой части спектра, и прибором эффективно регистрировалось интегральное свечение в области 1,6–3,6 эВ.

Малая температурная инерция оборудования позволяла применять его для регистрации фракционной ТСЛ. При фракционном режиме измерения отжиг производился пилообразными отрезками с постоянной скоростью нагрева 2,86 К/с и шагом 5 либо 10 К. В результате измерений получался распил спектра фракционного термовысвечивания (см. рис. 2.1).

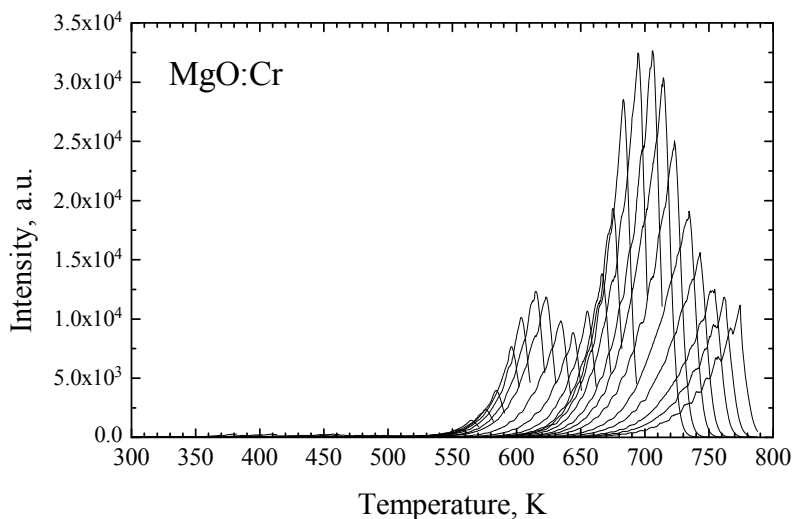


Рисунок 2.1. Фракционный спектр ТСЛ предварительно рентгенизованного кристалла MgO:Cr.

Перед отжигом (измерением) на TLD Reader-е кристаллы подвергались рентгеновскому облучению при комнатной температуре. Накопление данных производилось в соответствующей программе SYSTEM 310, поступившей вместе с оборудованием, а дальнейшая обработка – в программе MicroCal Origin.

Для измерения ТСЛ в промежутке 77–500 К использовалось оборудование, состоящее из азотного криостата, монохроматора SPM-2, температурного контроллера ИТС4 и счетчика фотонов Hamamatsu H6240S. ТСЛ можно было селективно регистрировать для излучения в промежутке длин волн 200–800 нм, а также для интегрального сигнала. Для рентгенизации кристаллов использовалась установка УРС-55, типичное напряжение и ток рентгеновской трубки были 45 кВ и 10–15 мА, а время облучения менялось от 3 минут до 8 и более часов. При измерении ТСЛ скорость нагрева составляла 10 К/мин. Это же оборудование использовалось для измерения спектров рентгенолюминесценции в температурном промежутке 77–500 К.

Для измерения низкотемпературной ТСЛ использовался оптический продувной гелиевый криостат OptistatCF фирмы Oxford Instruments, позволяющий осуществлять измерения при температурах от 3,4 до 300 К. Для регулировки температуры применялся температурный контроллер ИТС 5025, для регистрации излучения – счетчик фотонов Hamamatsu H6240S. Скорость нагрева β была 5 либо 10 К/мин. Для облучения кристаллов применялась также рентгеновская установка УРС-55.

Для обработки полученных кривых ТСЛ и определения параметров пиков была использована подгонка (peak fitting) теоретических формул к экспериментальным результатам. При этом использовались следующие формулы:

Кинетика 1-ого порядка:

$$I = n_0 p_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{k\tau}\right) d\tau\right)$$

Кинетика 2-ого порядка:

$$I = \frac{n_0 r_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{r_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{k\tau}\right) d\tau\right)^2}$$

В выше приведённых формулах $r_0 = p_0 c$, где c зависящая от характеризующих центров захвата параметров постоянная, остальные обозначения имеют обычное значение.

Поскольку на различном оборудовании скорости нагрева различны, а местоположение максимума пика ТСЛ зависит не только от энергии активации и частотного фактора, но и от скорости нагрева, то измеренные разными методами (или литературные) данные приводились к скорости нагрева $\beta = 10$ К/мин. Зная кинетику и параметры пиков ТСЛ, это можно просто сделать, используя вышеприведённые выражения. В случае кинетики 1-ого порядка смещение и местоположение пика можно найти с помощью аналитического выражения:

$$T_{\max} = \frac{1}{2} \frac{E/k}{W\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{p_0 E/k}{\beta}}\right)}, \text{ где } W - W\text{-функция Ламберта.}$$

На рисунке 2.2 приведена зависимость положения максимумов пиков ТСЛ от скорости нагрева для кинетики 1-ого порядка и для параметров пиков, показанных на рисунке. При тех же параметрах, но для кинетики 2-ого порядка, положение максимумов пиков, при той же скорости нагрева, практически не изменяется.

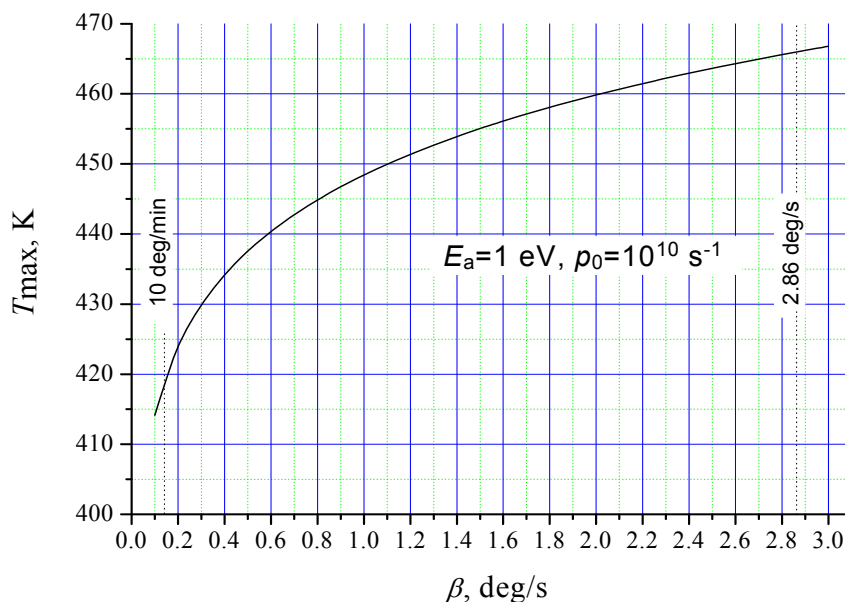


Рисунок 2.2. Зависимость максимумов пиков ТСЛ от скорости нагрева.

При первичной обработке результатов измерения фракционной ТСЛ, определяются величины E_a и p_0 для центров захвата. Для кинетики 1-ого порядка частотный фактор вычисляется на основе соответствующей формулы:

$$p_0 = \beta \left(\frac{E}{kT^2} - \frac{d(\ln I)}{dT} \right) e^{\frac{E}{kT}}$$

Затем на основе полученных результатов можно найти распределение плотности центров захвата по энергиям активации.

2. Метод ЭПР

Спектры ЭПР-сигнала измерялись в X-полосе (9,928 ГГц) на спектрометре ESR 231 под управлением САМАС для сбора и передачи данных на компьютер. Для поддержания нужной температуры объекта в течение необходимого для эксперимента времени использовался гелиевый продувной криостат (Oxford Instruments ESR900), позволяющий проводить

измерения от 4 до 273 К с помощью блока температурного управления ИТС-4. Для измерения угловых зависимостей ЭПР-сигналов использовался гониометр RADIOPAN польского производства. Теоретический анализ ЭПР спектров проводился при помощи компьютерных программ EPR-NMR (Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada, 1993), программа VirtualEPR (Institute of Physics University of Tartu, Estonia V. Isakhanjan 2004–2005).

В случае термоактивационной радиоспектроскопии изменение числа электронов или дырок, локализованных на дефектах, наблюдалось на основе интенсивности их ЭПР сигнала. Метод состоял в ступенчатом нагревании объекта до нужной температуры и в измерении ЭПР спектра после каждого шага нагрева. Поскольку интенсивность ЭПР сигнала зависит при одном и том же числе дефектов от температуры измерения, измерения следует проводить при одной температуре. Интенсивность ЭПР-сигнала при фиксированной температуре пропорциональна числу парамагнитных центров и можно получить температурную зависимость (область термического разрушения) числа ЭПР-активных центров. Для того, чтобы найденная таким образом температура разрушения была бы сравнима с соответствующим пиком ТСЛ, следует выбирать подходящий шаг и длительность ступенчатого нагрева. Мы использовали $\Delta T = 20$ К и время нагрева $\Delta t = 2$ мин, что соответствует скорости нагрева при измерении ТСЛ $\beta = 10$ К/мин.

3. Оптическое поглощение

Для измерения спектров поглощения кристаллов использовался управляемый компьютером спектрофотометр Jasco V-550, позволяющий регистрировать спектры в области от 190 до 900 нм. Прибор позволяет измерять оптическую плотность до величины $OD = 4$ с чувствительностью 0,01, однако нелинейность сигнала проявляется уже выше $OD = 3$, что порой приводит к необходимости математического восстановления формы пиков по неискажённым кривым. Идущий от монохроматора свет делится на два луча, один из которых падает на объект, второй – на сравнительный образец, затем лучи попадают на детектор, которым в области видимого света и ультрафиолета служит фотоумножитель, а в инфракрасном диапазоне фотопроводящая ячейка PbS.

4. Католюминисценция.

Для измерения спектров католюминисценции была использована установка с двумя регистрационными каналами, позволяющими измерять излучение в широком промежутке 1,7–11 эВ при температурах 5–480 К. Для возбуждения использовалась электронная пушка (1–30 кэВ, 10 нА – 5 мкА). Размер пятна электронного пучка был около $0,5 \text{ мм}^2$ и типичная толщина образца – 0,5 мм. В коротковолновом (4–11 эВ) регистрационном канале имеется двойной вакуумный решётчатый монохроматор (система Johnson-Onaka, дисперсия 0,167 нм/мм) и фотоумно-

житель R6838; в канале 1,7–6,0 эВ использован двойной призмный монохроматор и счётчик фотонов Hamamatsu H6240. После прекращения облучения в каждом из каналов возможно регистрировать и кривые ТСЛ, как в режиме интегрального сигнала, так и для выделяемого монохроматором свечения. При измерении ТСЛ скорость нагрева образца составляла $\beta = 10$ К/мин.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ MgO

3.1. Кристаллическая структура

MgO – слегка нестехиометричный диэлектрик с гранцентрированной кубической решеткой (*fcc*). В MgO, благодаря соотношению ионных кристаллохимических радиусов (0,52), осуществляется почти плотнейшая упаковка ионов кислорода, а ионы Mg^{2+} помещаются в октаэдрические пустоты. Тетраэдрические пустоты из-за малого эффективного радиуса неблагоприятны для размещения интерстициалов. Тип связи в решетке – промежуточный между ионным, характерным для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), и ковалентным, типичным для полупроводников. Хотя заряд аниона сильно делокализован, симметрия распределения заряда сходна с ионными кристаллами. С ЩГК и другими диэлектриками MgO роднит большая ширина запрещенной зоны, с полупроводниками – широкая *v*-зона, малая энергия связи экситона, большая диэлектрическая постоянная. Основные физические параметры MgO приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Некоторые параметры оксида магния

Параметр	ЗНАЧЕНИЕ
Постоянная решетки (Å)	4,123
Ионный радиус Mg^{2+} (Å)	0,72
Ионный радиус O^{2-} (Å)	1,4
Плотность (г/см ³)	3,65
Температура плавления (°C)	2930
Температура Дебая (К)	743
Частота продольных оптических колебаний ω_{LO} (см ⁻¹)	725
Частота поперечных оптических колебаний ω_{TO} (см ⁻¹)	401
Высокочастотная диэлектрическая постоянная ϵ_{∞}	2,9565
Низкочастотная диэлектрическая постоянная ϵ_0	9,86
Ширина запрещенной зоны E_g (эВ)	7,783
Энергия создания экситона (по спектру отражения, дублет) (эВ)	7,690; 7,715

В кристаллы MgO могут встраиваться, образуя твердые растворы замещения, различные катионные и анионные примеси. В случае одно- и трехвалентных примесных ионов их эффективный заряд относительно решетки компенсируется собственными и примесными дефектами. Все электронные возбуждения (ЭВ) в MgO подвижны вплоть до гелиевых температур. Отсутствие автолокализации всех типов ЭВ в MgO подтверждено множеством исследований, хотя есть работы, где предполагалась возможность автолокализации экситона в MgO, и соответствующим образом

интерпретировалось свечение $\sim 6,9$ эВ [17]. Отсутствие автолокализации ЭВ в MgO вполне объяснимо особенностями его зонной структуры, обуславливающей малую эффективную массу дырки (даже с учетом вызываемой дыркой поляризации решетки). Валентная зона в MgO формируется в основном из 2p и 2s состояний кислорода, основной вклад в вершине валентной зоны дают орбитально-вырожденные 2p-состояния. Зона проводимости формируется из s- и d-состояний катионов, основной вклад в дно зоны проводимости дают 3s-состояния Mg^{2+} . Положения максимума v-зоны и минимума с-зоны для MgO совпадают – это точка Г зоны Бриллюэна.

3.2. Дефекты

Относительно малый радиус иона Mg^{2+} (около 0,072 нм) делает затруднительным его замещение большинством хорошо известных люминесцентных ионов. Основные примеси – катионы 3d группы (Fe, Cr, Mn, V).

Доминирующие собственные дефекты в необлученных кристаллах MgO – это катионные вакансии, количество анионных вакансий в необработанных кристаллах ничтожно мало. Образованию катионных вакансий способствует нестехиометричность кристалла и практически неизбежное присутствие трехвалентных примесных катионов (а также одновалентных анионов). Основными радиационными дефектами в MgO являются ДФ. Основными электронными центрами окраски являются анионные вакансии. Для MgO хорошо изучены F- и F^+ -центры (соответственно два электрона и один e, локализованные около анионной (кислородной) вакансии, или, более схематично; v_aee и v_ae). Безэлектронный F-центр (пустая анионная вакансия v_a) в MgO не зарегистрирован. После нагрева до температуры подвижности катионных вакансий в γ -облученном кристалле наблюдается электронный центр со структурой $v_e v_a e$ (электрон, захваченный на бивакансии), так называемый P⁻-центр. F^+ -центр, возмущенный примесным катионом, обозначают как $F_A^+(Me)$ -центр. В облученных быстрыми нейтронами кристаллах наблюдалась линейная тривакансия, захватившая два электрона ($v_a e v_e v_a e$). При сильном облучении кристалла или при нагреве облученного кристалла возникают парные и комплексные центры. Данные о поглощении и люминесценции этих центров приведены в таблице 3.2 (по данным [18–24]).

Что касается второй компоненты ДФ – анионных интерстициалов, то данные по ним не слишком многочисленны и, в основном, косвенного характера. В работе [25] изменение вероятности электронных переходов некоторых примесных ионов после нейтронного облучения кристалла MgO трактовали как влияние локализованных рядом интерстициалов кислорода. Самое прямое экспериментальное свидетельство об анионных интерстициалах в MgO приведено в работе [26], где в нейтроно-облученных кристаллах после их нагрева до 550 К наблюдался ЭПР-сигнал

Таблица 3.2. Поглощение и люминесценция электронных центров окраски окиси магния

Поглощение (эВ)	Люминесценция (эВ)	Природа центра
4,92	3,13	F ⁺
5,01	2,4	F
3,53	3,25	F ₂
1,27	1,1	F ₂
	2,61	F ₂ ⁺
3,85	2,81	F ₂ ²⁺
2,16	1,55	агрегат вакансий
5,73	2,9	агрегат вакансий (?)

молекулярного иона O₂⁻, расположенного рядом с катионной вакансией. Согласно теоретическим расчетам [27–29] кислородный интерстициал в MgO – нейтральный дефект и в бездефектной решетке стабилизируется в виде гантели O⁻–O⁻, ориентированной по <110>.

Основой большого числа дырочных центров (центров V-типа) в MgO служат катионные вакансии. Простейшим из них является V⁻-центр – дырка на ионе кислорода рядом с катионной вакансией (v_cO⁻). Дырка эта высокоподвижная и совершает “перескоки” по окружающим вакансию атомам кислорода. V⁰-центр – это две дырки на двух ионах кислорода рядом с катионной вакансией (O⁻v_cO⁻). Существует достаточное количество примесных V-центров, как с катионными примесями, например V_{Al}-центр (Al³⁺O²⁻v_cO⁻ – в следующей от вакансии катионной позиции расположен трехвалентный примесный катион, в данном случае алюминий), так и с аниозамещающими примесями, например V_F, V_{OH}, V_{OD}-центры, где вместо ближайшего к катионной вакансии аниона находятся соответственно F⁻, OH⁻, OD⁻ (F⁻v_cO⁻, OH⁻v_cO⁻, OD⁻v_cO⁻). При этом водород и дейтерий, благодаря малому радиусу, находятся в тетраэдрических пустотах и образуют, благодаря ковалентной связи с кислородом, молекулы OH⁻ и OD⁻. Возможны также дырочные центры, образующиеся при локализации дырки на кислороде рядом с одновалентным примесным катионом. Примеры обозначения таких центров (в соответствии с замещающим катионом): [Li]⁰ и [Na]⁰.

3.3. Термолюминесценция MgO

ТСЛ чистых и легированных образцов MgO в области температур 77–500 К исследована довольно тщательно, а при T < 77 К и T > 500 К – значительно меньше. Для кристаллов MgO, не подвергнутых облучению

высокоэнергичными частицами, имеется три наиболее интенсивных свечения, в которых удается зарегистрировать ТСЛ: красное свечение (1,7 эВ) примесных ионов Cr^{3+} , возникающее при термическом освобождении дырок и доминирующее в пиках ТСЛ при $T > 400 \text{ K}$; ультрафиолетовое свечение (5,2–5,7 эВ), возникающее при рекомбинации электронов с дырками, локализованными рядом с катионными вакансиями или примесными ионами; а также свечение $\sim 2.9 \text{ эВ}$, связанное с пока не идентифицированными центрами, создающимися при деформации и раскалывании кристалла, и возникающее как при электронных, так и при дырочных стадиях рекомбинации. Перечень наиболее уверенно идентифицированных пиков ТСЛ, измеренных при скорости нагрева 10 град/мин, приводится в таблице 3.3 по данным [30].

Таблица 3.3. Идентификация пиков ТСЛ в MgO

ПОЛОЖЕНИЕ ПИКА, К	ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЦЕНТРА
185	$[\text{Na}]^0 \rightarrow [\text{Na}]^- + h$
190	$\text{Cr}^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+} + e$
230	$[\text{Li}]^0 \rightarrow [\text{Li}]^- + h$
335	$V_{\text{OH}} \rightarrow V_{\text{OH}}^- + h$
345	$V^0 \rightarrow V^- + h$
370	$V_{\text{Al}} \rightarrow V_{\text{Al}}^- + h$
420	$V^- \rightarrow V_c^{2-} + h$

Тепловые характеристики термического разрушения наиболее фундаментального беспримесного V^- -центра следующие: энергия активации $E_a = 1,19 \text{ эВ}$ и предэкспоненциальный множитель $p_0 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Существуют лишь единичные работы о ТСЛ MgO при более высоких температурах. Согласно [31] все зарегистрированные пики ТСЛ (370, 440, 485 и 545 К при скорости нагрева 2 К/с) – дырочные. Авторы работы наблюдали также, что реакторное облучение кристаллов привело к спаду интенсивности более низкотемпературных пиков ТСЛ.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Результаты исследования чистых и легированных монокристаллов MgO

4.1.1. Электронные процессы

4.1.1.1. Примесные электронные возбуждения – MgO:Ge

Исследование электронно-дырочных ($e-h$) и интерстициал-вакансионных ($i-v$) процессов в оксидах металлов значительно более эффективно в присутствии устойчивых люминесцентных центров. Однако, относительно маленький радиус иона Mg^{2+} мешает вводить большинство известных люминесцентных ионов в MgO. Только несколько ионов могут заменить Mg^{2+} (0,074 нм) в кристалле MgO. Ряд ЩГК и фосфатов были легированы Ga^+ -ионами, а также и s^2 -ионами Ge^{2+} [32]. Поэтому, мы предприняли попытку легировать кристалл MgO ионами Ge^{2+} с малым ионным радиусом (0,073 нм). Кроме того, нижайшие возбужденные состояния свободных ионов Ge^{2+} имеют относительно маленькую энергию (7,654 эВ), которая меньше E_g в MgO. Поэтому можно было ожидать так называемой прямой активации, при которой свечение Ge^{2+} возникает в результате переходов внутри примесного иона. Для сравнения можно сказать, что для других двух примесей – Ve^{2+} и Ca^{2+} , рассмотренных в данной работе, эти энергии соответственно 118,9 и 25,2 эВ.

Монокристаллы MgO:Ge, используемые в этом исследовании, были выращены в Институте физики Тартуского университета. В данном случае исходный материал был смесью порошков высокой чистоты (99,9%) MgO и GeO₂. Концентрация GeO₂ в начальной смеси варьировалась от 0,017 до 0,5 молярных %. Метод выращивания подробно описан в [16]. В ходе охлаждения формировались кристаллы размерами до 15×15×10 мм³.

На рисунке 4.1 представлены спектры катодолюминисценции, измеренные при комнатной температуре для монокристаллов MgO:Ge с различной концентрацией примеси. Полоса излучения имеет почти точную гауссову форму с максимумом при 3,18 эВ и полушириной FWHM = 0,94 эВ. Интенсивность полосы люминесценции 3 эВ зависит от концентрации Ge и максимальна для промежуточной концентрации Ge^{2+} (0,05%).

Несколько собственных и примесно-дефектных полос люминесценции были ранее обнаружены в рассматриваемой спектральной области. Излучение F^+ -центров в MgO имеет максимум при 3,16 эВ [33], тогда как полоса излучения, наводимая деформацией и связанная с бивакансиями [24], а также излучение Sn^{2+} -центров [34] расположены при ~2,9 эВ. Чтобы избежать неверного истолкования, мы измерили спектр возбуждения наблюдаемой люминесценции. На рис. 4.1 представлен также спектр возбуждения для люминесценции (интегрируемый по времени) Ge^{2+} -центров в MgO:Ge при 8 К, измеренный с использованием синхротронной радиации. Зарегистрированный спектр типичен для “ртутеподобного”

иона и отличается от спектров возбуждения упомянутых выше иных полос люминесценции. Самая интенсивная полоса возбуждения при 5,8–6,4 эВ может быть приписана $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ полностью разрешенному электронному переходу в свободном ионе Ge^{2+} . Вероятность интеркомбинационных $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ переходов в ионе Ge^{2+} существенно ниже. Рассматривая особенности Ge^{2+} -центров в других системах, можно предположить, что $^1S_0 \rightarrow ^3P_1, ^3P_2$ внутрицентровые переходы $MgO:Ge$ происходят в области 4,6–5,6 эВ.

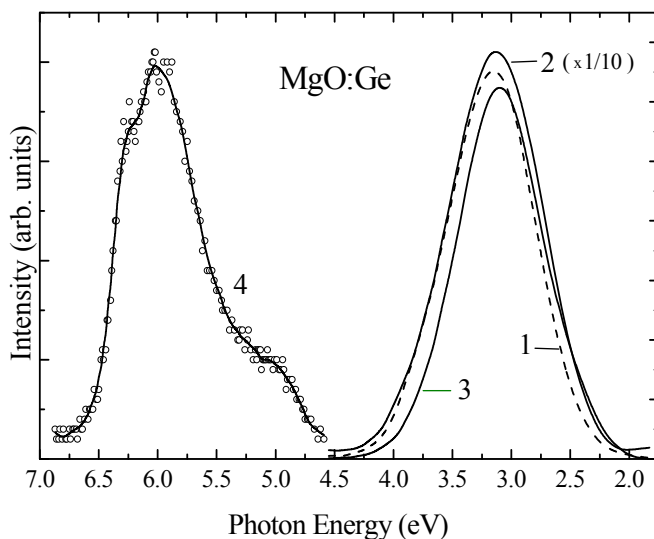


Рисунок 4.1. Спектры катодолуминесценции, измеренные при 295 К для монокристаллов $MgO:Ge$ с разным содержанием Ge^{2+} в исходной смеси (1 – 0,5 mol%, 2 – 0,05 mol%, 3 – 0,017 mol%). Спектр возбуждения для свечения 3 эВ (4) в монокристалле $MgO:Ge$ при 7,6 К.

Максимум полосы поглощения F^+ -центров находится при 4,92 эВ (FWHM $\sim 0,6$ эВ при 80 К). Полоса излучения с максимумом при 3,13 эВ (FWHM $\sim 0,6$ эВ) может быть возбуждена в области этой полосы поглощения. Согласно нашим данным, люминесценция F^+ -центра испытывает тепловое тушение (ослабляется в десять раз) при нагревании облученного протонами кристалла MgO от 70 до 295 К. В отличие от свечения F^+ -центров, люминесценция Ge^{2+} -центров в X-облученном $MgO:Ge$ не тушится вплоть до 500 К (см. ниже).

На рисунке 4.2 приведена температурная зависимость люминесценции Ge^{2+} . В области от 10 до 270 К измерялась катодолуминесценция, а при 77–650 К – рентгенолюминесценция MgO . Видно, что Ge^{2+} -свечение

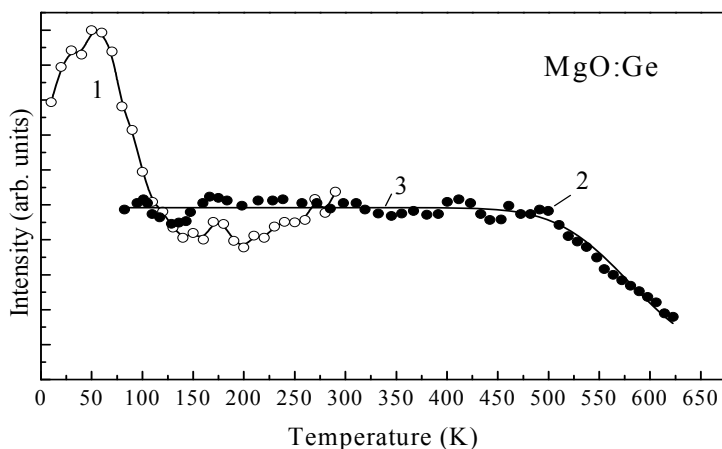


Рисунок 4.2. Температурная зависимость свечения Ge^{2+} -центров. 1 – катодо-, и 2 – рентгенолюминесценция, 3 – аппроксимация данных рентгенолюминесценции функцией Мотта.

термически устойчиво: интенсивность люминесценции начинает уменьшаться лишь при 500 К, а при 600 К составляет приблизительно половину от величины при комнатной температуре. На этом же рисунке изображен результат аппроксимации данных рентгенолюминесценции по формуле Мотта. Согласно нашим измерениям, во время теплового тушения форма полосы люминесценции остается неизменной. Энергия активации процесса тушения равняется 0,582 эВ.

Используя относительно высокую термическую устойчивость люминесценции Ge^{2+} , мы исследовали высокотемпературную ТСЛ (до 775 К) кристаллов MgO:Ge . В этой температурной области в облученных нейтронами кристаллах можно ожидать проявления свойственных этому типу облучения ионных процессов, прежде всего, тепловой диффузии анионных интерстициалов. Согласно [26], термический отжиг Н-центров (O_2^- молекулярные ионы, сформированные благодаря захвату междоузельного кислородного атома катионной вакансией, одиночной или связанной с гетеровалентным примесным ионом), происходит при 550–680 К. По данным [27] диффузия кислородных интерстициалов характеризуется энергией активации $E_a \sim 1,45$ эВ. Таким образом, мы предприняли попытку найти следы ионных процессов в высокотемпературной ТСЛ MgO:Ge .

На рис. 4.3 изображена ТСЛ монокристалла MgO:Ge , облученного лишь рентгеновским излучением (но не тяжелыми частицами) при комнатной температуре. Кривая ТСЛ была измерена, используя осциллирующий температурный режим, предложенный в [35]. Это позволило вычислить E_a и частотные факторы (p_0) данных процессов (мы следовали процедуре, предложенной Тале в [36]). Уступы на кривой энергии активации соответствуют пикам или плечам на кривой ТСЛ.

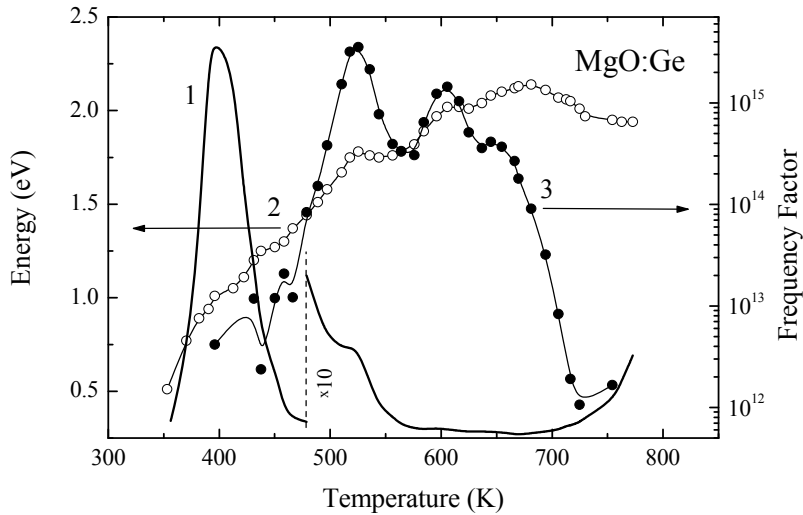


Рисунок 4.3. Высокотемпературная ТСЛ кристалла MgO:Ge (1); энергия активации (2) и частотный фактор (3) соответствующих релаксационных процессов, измеренные в осциллирующем температурном режиме.

Главный пик ТСЛ при ~ 400 К характеризуется энергиями активации, связанными, очевидно, с тепловым распадом различных V-центров в этом температурном диапазоне. Другие пики ТСЛ при 450, 520 и 625 К имеют широкое распределение частотных факторов. Энергия активации изменяется в диапазоне от $\sim 1,0$ до $2,0$ эВ, а частотный фактор – от 10^{12} до 10^{16} c^{-1} . Снижение и E_a , и p_0 при $T > 700$ К может быть связано с влиянием излучения кристаллодержателя, возникающего при таких высоких температурах. Однако, аналогичное уменьшение E_a и p_0 ожидается и в случае термостимулированной прыжковой диффузии анионного интерстициала. В кристаллах MgO:Ge, не подвергнутых облучению тяжелыми частицами, не было найдено никаких следов междоузельных дефектов. Главной причиной была, по-видимому, маленькая концентрация интерстициалов в этих кристаллах. Однако, как мы увидим позже, термическая устойчивость излучения Ge^{2+} была все еще слишком низка, для того, чтобы с его помощью следить за ионными процессами.

4.1.1.2. Локализованные дырки– MgO:Be и MgO:Ca

В настоящее время общепринято, что в MgO не происходит автолокализации дырок. Однако, дырка легко локализуется на ионе кислорода, расположенном по соседству с катионной вакансией (так называемом V-центре) или одновалентном катионе (центры типа $[\text{Li}]^0$, верхний индекс показывает эффективный заряд центра). Чтобы понять процесс локали-

зации дырки в MgO и, особенно, отсутствие явления автолокализации, было осуществлено исследование центров, где дырки локализованы около примесных катионов, изоэлектронных к Mg^{2+} и взаимодействие между локализованной дыркой и смежным катионом не является главным образом электростатическим, а происходит из-за деформации кристаллической решетки. Обычно такие дырочные центры могут регистрироваться методом ЭПР, к тому же, люминесценция центров – высокочувствительное средство для исследования их физических свойств. Именно этим определялся наш интерес к люминесценции кристаллов MgO, легированных изоэлектронными примесями Be и Ca.

MgO:Be

Монокристаллы MgO:Be были выращены в Институте физики. Среднее содержание наиболее распространенных переходных металлических примесей в этих кристаллах было около 10 ppm, тогда как предполагаемое содержание Be в кристаллах MgO:Be было приблизительно 100 ppm.

После облучения MgO:Be X-лучами при 77 К, в кристалле сформировалось несколько новых парамагнитных центров. Один из них, V_{OH-Be} -центр (линейный дефект $Be^{2+}-O^- - v_c - O^-$) замечен при комнатной температуре и был описан в [X]. При температурах $T < 40$ К, наблюдается спектр ЭПР $[Be]^{+}$ -центров. Спектр ЭПР $[Be]^{+}$ -центра, измеренный при 4 К, показан на рис. 4.4. Подробный анализ этого спектра дан в [XI], и однозначно показано, что наблюдаемый спектр принадлежит линейному дефекту $Be^{2+}-O^-$ ($[Be]^{+}$ -центру) – дырке, локализованной около Be^{2+} . Ион Be^{2+} замещает Mg^{2+} катион, и, из-за его значительно меньшего ионного радиуса (0,059 нм против 0,086 нм для Mg^{2+}), смещен вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$ из узла решетки.

На рис. 4.5 приведен спектр катодолюминесценции монокристалла MgO:Be, измеренный при 10 К. Полоса синей люминесценции 2,9 эВ присутствует во всех спектрах излучения MgO. Ее природа не совсем ясна, хотя известно, что интенсивность свечения увеличивается при деформации кристалла. Как полагают в [24], это свечение возникает при излучательном распаде ЭВ около комплексов вакансий (бивакансий), созданных при деформации. Главный ультрафиолетовый пик в спектре катодолюминесценции находится при 6,2 эВ и наблюдается только в кристаллах MgO, легированных Be. Ниже мы приводим доказательства, что эта люминесценция – результат излучательного распада экситонов малого радиуса, связанных с Be^{2+} (“околобериллиевых возбуждений”). Этот механизм также ответственен за ВУФ рекомбинационную люминесценцию в кристаллах MgO, легированных Al [37, 38] и Ca [39].

Для удобства сравнения спектры катодолюминесценции MgO:Al и монокристаллов MgO:Ca, приведенные на рис. 4.5, измерены в одних и тех же условиях.

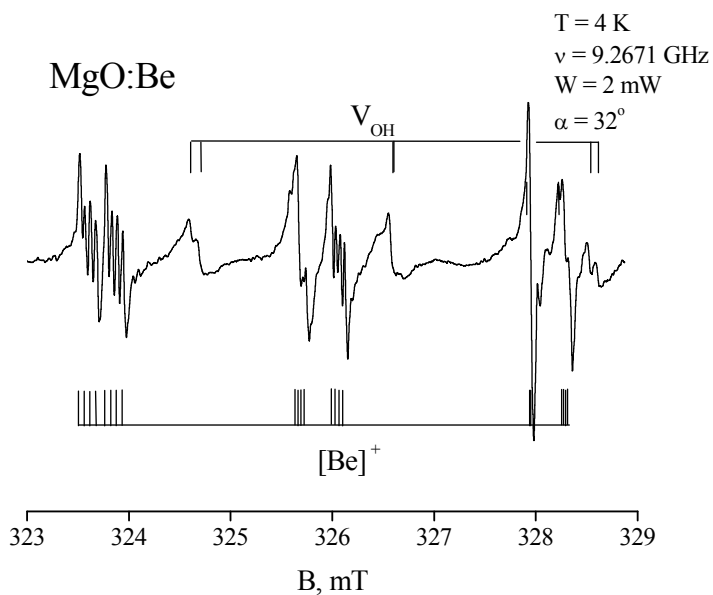


Рисунок 4.4. Спектр ЭПР $[Be]^+$ -центров при 4 К. Магнитное поле B – в плоскости $\{001\}$ и составляет угол 32° с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$. Кроме спектра $[Be]^+$ видны сильно насыщенные линии V_{OH} - центра.

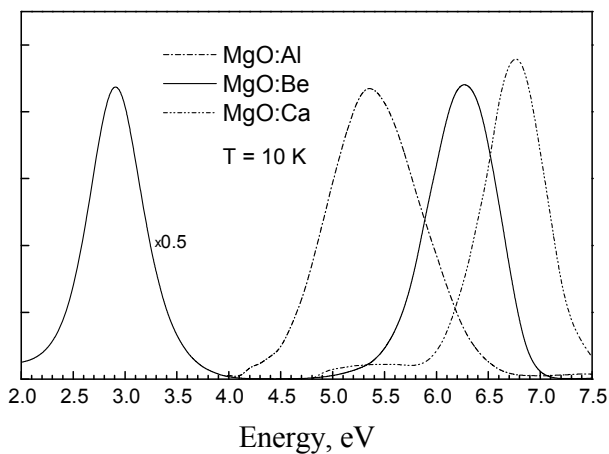


Рисунок 4.5. Спектры катодолуминесценции монокристаллов MgO:Be, MgO:Al и MgO:Ca при 10 К.

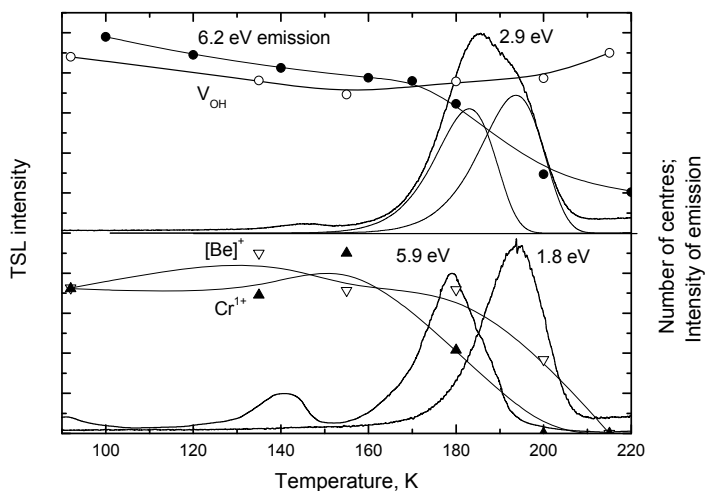


Рисунок 4.6. Температурная зависимость свечения 6,2 эВ, импульсные отжиги ЭПР-сигналов центров V_{OH} , Cr^{1+} и $[Be]^+$, а также кривые ТСЛ для свечений 2,9; 5,9 и 1,8 эВ в монокристалле $MgO:Be$, предварительно рентгенизованном при 80 К. $\beta = 10$ К/мин.

На рис. 4.6 показана температурная зависимость люминесценции 6,2 эВ в $MgO:Be$. Там же приведены кривые ТСЛ и термического отжига сигналов ЭПР различных парамагнитных примесных центров, измеренные в импульсном режиме. Кривые ТСЛ измерены для свечений 2,9 эВ (возникает как при рекомбинации подвижных электронов, так и дырок), ~1,8 эВ (излучение Cr^{3+} , возникающее при рекомбинации дырок с Cr^{2+} -центрами) и 6,2 эВ (реально измерение проводилось при 5,9 эВ). Скорость нагрева была $\beta = 10$ К/мин. Помимо пиков ТСЛ при 140, 180 и 195 К, наблюдаются еще два пика при ~330 и ~380 К. Эти пики соответственно связаны с тепловым разрушением V_{OH^-} и V_{OH-Be} -центров.

Принимая во внимание, что $[Be]^+$ -центры устойчивы до $T = 200$ К (см. рис. 4.6), кажется разумным предложить, что люминесценция 6,2 эВ в $MgO:Be$, тушение которой происходит при тех же температурах, возникает при рекомбинации электронов проводимости с h , локализованными около Be^{2+} . Кривая ТСЛ, зарегистрированная для свечения 6,2 эВ содержит два пика – при 140 и 180 К. ТСЛ для свечения Cr^{3+} (1,8 эВ) содержит один пик при 195 К. Поэтому можно заключить, что ТСЛ 6,2 эВ связана с тепловым освобождением электронов. Этот вывод подтверждается фактом, что пик 180 К (в свечении 6,2 эВ) связан с тепловым освобождением электронов из Cr^{1+} -центров, и, кроме того, присутствием пика 140 К в свечении 6,2 эВ. Последний пик существует только в легированных Be образцах, и мы наблюдаем одновременный рост интенсивности электронного центра Cr^{1+} и уменьшение числа V_{OH} дырочных центров при этой температуре (см. рис. 4.6). Пик ТСЛ 195 К связан с тепловым разрушением $[Be]^+$ -центров. Одновременный рост числа V_{OH} -центров

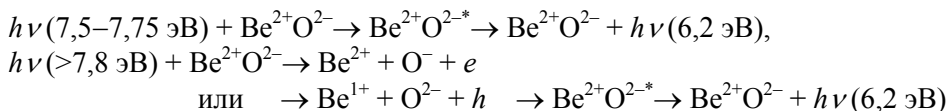
показывает, что это происходит благодаря тепловому освобождению дырок. ТСЛ в свечении 2,9 эВ содержит оба пика, при 180 и 195 К (на рис. 4.6 дано спектральное разложение ТСЛ в этой области температур). Разная природа двух последних пиков проявляется и в существенном различии для них параметров термоактивационных процессов: для пика в свечении 6,2 эВ $E_a = 0,62$ эВ и $p_0 = 3 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а для соседнего пика ТСЛ в свечении 1,8 эВ имеем $E_a = 0,49$ эВ и $p_0 = 2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

Тот же самый механизм действует также и в случае люминесценции 5,1 эВ в MgO:Al, и люминесценции 6,8 эВ в MgO:Ca (см. рис. 4.5). Относительное смещение этих полос люминесценции отражает разную глубину центров захвата дырок (по своей природе – в основном, кулоновское взаимодействие дырки с катионной вакансией в V_{Al} -центре, тогда как в MgO:Be h притянута диполем, созданным ионом Be^{2+} в нецентральной позиции), которые ответственны за рекомбинационную люминесценцию. Во всех этих случаях температура тепловое тушения люминесценции начинается после термического отжига ЭПР сигнала соответствующих центров.

Возможно, однако, что люминесценция 6,2 эВ возникает и при рекомбинации дырок с Be^{1+} центрами. Пик ТСЛ в этом свечении при 140 К может быть вызван тепловым разрушением Be^{1+} -центров. Такой процесс также может вызвать снижение интенсивности люминесценции 6,2 эВ в этой температурной области.

Измерение спектров возбуждения свечения 6,2 эВ показало, что люминесценция могла быть стимулирована во всей области энергий фотонов, достаточных для создания экситонов или электронно-дырочных пар ($h\nu > 7,65$ эВ). Кроме того, в спектре возбуждения есть слабая полоса при $\sim 7,5$ эВ. Облучение фотонами из этой области привело также к относительному росту интенсивности связанных с бериллием пиков ТСЛ при 140 К (Be^{1+} -центр) и 380 К (V_{OH-Be} -центр). Мы приписываем полосу возбуждения 7,5 эВ возбуждению ионов кислорода около Be.

Итак, мы предлагаем, что механизм люминесценции 6,2 эВ в MgO:Be ($E_g = 7,8$ эВ) может быть следующим:



MgO:Ca

Предполагаемый дырочный $Ca^{2+}-O^-$ -центр (дырка, локализованная около примесного катиона кальция, $[Ca]^\bullet$), является самым близким аналогом автолокализованной дырки в MgO. Разъяснение точного характера этого центра особенно важно из-за давних противоречий относительно происхождения люминесценции 6,8 эВ в MgO. Согласно одной точке зрения, свечение возникает при излучательном распаде релаксированных

свободных экситонов [17], согласно другой [39] – при распаде экситонов малого радиуса, связанных с Ca^{2+} -дефектом. Последняя точка зрения подтверждается наблюдением, что люминесценция 6,8 эВ является самой интенсивной в кристаллах MgO, преднамеренно легированных ионами Ca.

Монокристаллы MgO:Ca были выращены в Институте физики Тартуского университета. Стартовый материал был смесью порошков высокой чистоты (99,9%) MgO и CaCO_3 . Среднее содержание наиболее распространенных переходных металлических примесей в этих кристаллах было ~ 10 ppm. Предполагаемое содержание Ca^{2+} в кристаллах MgO:Ca было 150 ppm. Содержание Ca в MgO порошке высокой чистоты было ~ 10 ppm. Примесные ионы Ca^{2+} замещают в MgO регулярные катионы и образуют твердый раствор замещения с концентрацией ионов кальция вплоть до нескольких ат%. Ионный радиус Ca^{2+} , окруженного шестью O^{2-} , больше, чем у Mg^{2+} (1,4 и 0,72 Å, соответственно). Поэтому легирование ионами Ca^{2+} вызывает расширение кристаллической решетки MgO. Понятно, что расположенные в катионных узлах Ca^{2+} не могут служить ловушками для электронов проводимости, так как энергия ионизации E_{ion} свободного Ca^+ на 3 эВ меньше, чем для Mg^+ . С другой стороны, величина E_{ion} для Ve^+ примерно на 3 эВ выше, чем для Mg^+ , и, в принципе, e могут быть захвачены на Ve^{2+} . Однако, эффективное сечение захвата e на Ve^{2+} , по крайней мере, в десятки раз ниже эффективного сечения рекомбинации для сложных кулоновских центров, образующихся при локализации h около ионов Ve^{2+} .

Проблема автолокализации дырок в MgO изучается в течение длительного времени. Согласно теоретическим расчетам, дырки не могут автолокализоваться в объеме MgO, но процесс автолокализации возможен в менее упорядоченных местах (углы, уступы и т.д.) на (100)-поверхности MgO [40, 41] Последний вывод согласуется и с экспериментальными данными о высокой подвижности дырок в объеме MgO [42].

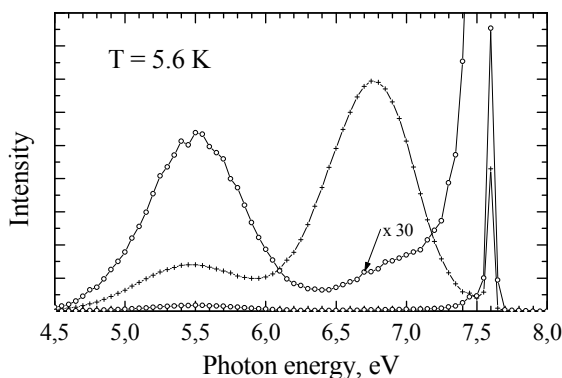


Рисунок 4.7. Катодоллюминесценция MgO (oo) и MgO:Ca (++) при 5,6 К.

На рис. 4.7 приведены спектры катодолюминесценции номинально чистых и легированных ионами Ca монокристаллов MgO. Чтобы облегчить сравнение двух спектров, приведен и увеличенный в 30 раз спектр люминесценции чистого кристалла. Рассматриваемая полоса излучения расположена в спектре MgO:Ca при 6,75 эВ. В нелегированных кристаллах MgO люминесценция в этом спектральном диапазоне намного менее интенсивна и содержит доминирующую полосу излучения ~6.9 эВ, перекрывающую люминесценцию 6,75 эВ. Температурная зависимость люминесценции 6.9 эВ антибатна относительно таковой для люминесценции 6,75 эВ с неясным происхождением. Природа двух других полос излучения, видимых на рис. 4.7, хорошо установлена. Узкий пик при 7,5–7,8 эВ, так называемое краевое свечение, является излучением свободных экситонов и экситонов, слабо связанных с различными примесями [43], а свечение при ~5,4 эВ связано с рекомбинацией электронов с дырками, локализованными около катионных вакансий (так называемые центры V-типа) [30].

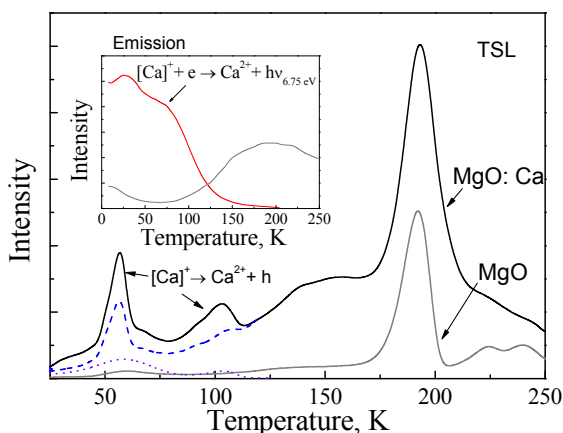


Рисунок 4.8. ТСЛ монокристаллов MgO (интегральный сигнал) и MgO:Ca (сплошная линия – интегральное свечение, штриховая линия – свечение 2,9 эВ, пунктирная – 5,4 эВ). На вставке – температурные зависимости для свечений 6,75 эВ (MgO:Ca) и 6,9 эВ (MgO).

На рис. 4.8 приведены температурные зависимости (см. вставку) для свечений 6,75 и 6,9 эВ, а также кривые ТСЛ, измеренные для кристаллов MgO и MgO:Ca. ТСЛ MgO:Ca измерены для интегрального сигнала (сплошная линия) и свечений 2,9 эВ (штриховая линия) и 5,4 эВ (пунктир). Спектрально разрешенные ТСЛ приведены только для низкотемпературных пиков. Как это следует из рис. 4.7, легирование MgO ионами Ca²⁺ уменьшает интенсивность краевой люминесценции и поднимает интенсив-

ность полос излучения при 5,4 и, особенно, 6,75 эВ. Природа люминесценции MgO при 5–6 эВ хорошо понята. Свечение возникает при рекомбинации электронов с h , сильно связанными на вакансиях (так называемые V-центры) или других одновалентных примесях, например, Li^+ ($[\text{Li}]^0$ -центры) [37]. Все эти дырочные центры обнаружены и идентифицированы методом ЭПР. Термическая устойчивость центров была изучена, их тепловое разрушение сопровождается пиками ТСЛ в свечении 2,9 эВ.

Положение УФ полосы излучения зависит от типа дырочного центра: чем более мелкий центр, тем выше энергия. В кристаллах MgO, легированных Be, тепловое разрушение $[\text{Be}]^+$ -центра имеет место при ~200 К. Легирование MgO ионами Be дает начало интенсивному УФ свечению с максимумом при 6,2 эВ. Тепловое тушение этой люминесценции происходит при 200 К.

Итак, разумно предположить, что введение ионов Ca в MgO фактически производит центры захвата дырок, которые ответственны за наблюдаемую люминесценцию 6,75 эВ. Замещающий регулярный катион Ca^{2+} должен, конечно, быть более мелким центром захвата дырки, чем Be^{2+} , где нецентральное положение маленького иона Be^{2+} в катионном узле приводит к возникновению электрического диполя, дополнительно связывая этим дырку. Поэтому в MgO:Ca ожидается смещение максимума люминесценции в сторону более высоких энергий, по сравнению с MgO:Be. Создание большого количества дополнительных дырочных ловушек открывает новый путь рекомбинации и приводит к наблюдаемому уменьшению интенсивности краевой люминесценции. Наблюдаемое увеличение интенсивности послесвечения в кристаллах MgO:Ca, и сложная структура его тепловой зависимости также показывают, что легирование ионами Ca создает дополнительные мелкие центры захвата дырок в MgO.

Термическая устойчивость дырочных центров, ответственных за УФ люминесценцию, изменяется от 420 К для V-центров до 230 К для $[\text{Li}]^0$ -или 200 К для $[\text{Be}]^+$ -центров [30]. Для более мелких центров, ответственных за свечение 6,75 эВ, температура теплового распада центров должна быть значительно ниже. Из кривых ТСЛ кристаллов MgO:Ca(300 ppm) и MgO (рис. 4.8) можно заметить, что легирование ионами Ca приводит к появлению двух четких пиков: при 100 К и, особенно, при 58 К. Измеряя спектры излучения в пиках ТСЛ и сравнивая кривые ТСЛ, зарегистрированные для различных свечений (см. рис. 4.7), можно отметить, что оба пика содержат, главным образом, видимое излучение. Последнее возникает преимущественно в дырочных процессах рекомбинации, а УФ излучение связано с рекомбинацией движущихся e с локализованными h . Поэтому, тепловое разрушение дырочных центров имеет место как при 58 К, так и при 100 К. Двухступенчатое тепловое тушение УФ люминесценции (см. вставку на рис. 4.8) показывает, что оба этих центра ответственны за излучение 6,75 эВ. Относительная интенсивность пиков ТСЛ при 58 и 100 К изменяется от образца к образцу, в некоторых случаях интенсивность пика 100 К значительно ниже. Поэтому, а также принимая

во внимание большую четкость контура пика при 58 К, мы предполагаем, что пик 58 К связан с освобождением дырок от одиночных ионов Са (истинные $[Ca]^+$ -центры), а пик при 100 К связан с тепловым разрушением $[Ca]^+$ -центров, возмущенных различными близкорасположенными дефектами (например, парными $Ca^{2+}Ca^{2+}$ -центрами на границах блоков и т.д.).

На рис. 4.9 приведена упрощенная энергетическая диаграмма кристалла MgO, содержащего различные дырочные центры. Положение энергетических уровней, связанных с соответствующими центрами, внутри зоны запрещенных энергий соответствует максимуму полосы электронной рекомбинационной люминесценции, возникающей при облучении кристалла электронами 10 кэВ при 10 К. В согласии с этой энергетической диаграммой между энергией люминесценции и глубиной центра захвата для дырки (т.е. температурой разрушения центра) наблюдается приблизительно линейная зависимость. Эта зависимость приведена на рис. 4.10.

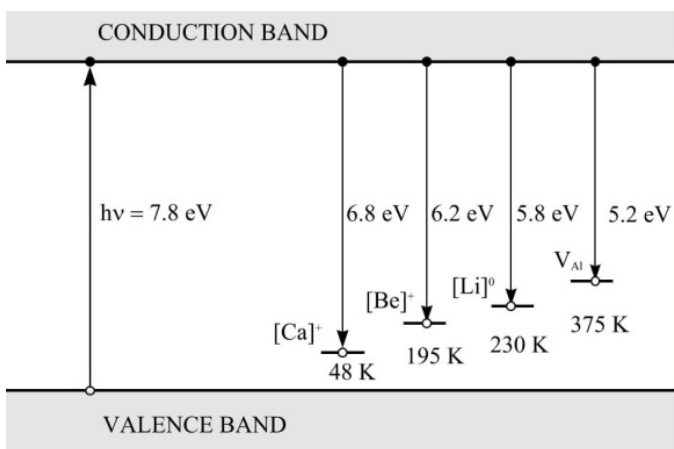


Рисунок. 4.9. Схематическая диаграмма энергетических уровней для различных дырочных центров в кристалле MgO, основанная на положении соответствующей полосы катодолуминесценции в кристалле. Указана также температура разрушения соответствующего центра.

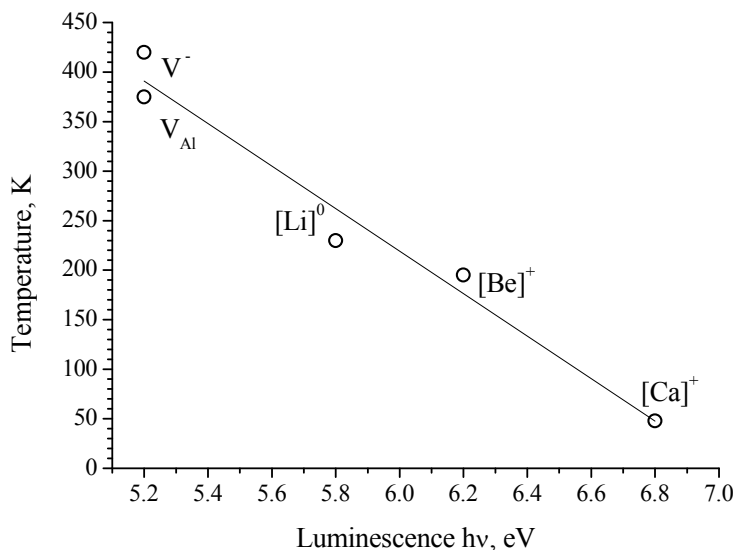


Рисунок 4.10. Зависимость между энергией пика рекомбинационной люминесценции и температурой термического разрушения дырочных центров в монокристаллах MgO.

4.1.2. Ионные процессы, Н-центры в MgO и MgO:Al

Дефекты в монокристаллах MgO, содержащие анионные или катионные вакансии, и процессы, вовлекающие эти дефекты (их формирование, перемещение, локализацию и кластерообразование, локализацию и тепловое освобождение носителей заряда, люминесценцию и т.д.) были широко исследованы. Однако мы знаем не много о роли интерстициалов в этих кристаллах. Единственной экспериментальной работой, в которой были непосредственно зарегистрированы анионные интерстициалы, является [26]. В облученном нейтронами кристалле MgO авторы наблюдали спектры ЭПР O_2^- -молекул, локализованных около катионных вакансий, и интерпретировали этот центр как аналог Н-центров в ЩГК – радиационно созданный интерстициал кислорода, объединенный с соседним регулярным ионом кислорода и катионной вакансией, действующей как стабилизирующийся центр. Однако, связь между O_2^- -молекулами и анионными интерстициалами требует дальнейшего исследования, так как наблюдалось большое разнообразие O_2^- -центров в другом необлученном простом оксиде – кристалле SrO [44]. Поэтому мы провели ЭПР исследования Н-центров в MgO.

Кристаллы MgO были облучены нейтронами в ядерном реакторе латвийского Ядерного исследовательского центра (Саласпилс) и

Уральском политехническом институте. Дозы облучения были 10^{14} – 10^{17} нейтрон/см². Перед ЭПР-измерениями кристаллы были отожжены несколько минут при 550 К, чтобы удалить V-центры. Спектры были измерены при 77 К, используя высокую микроволновую мощность (> 20 мВт).

Спектры ЭПР кристаллов MgO:Al выявили два типа Н-центров. Параметры их спин-гамильтониана ($g_x = 2,0059$, $g_y = 2,0011$, $g_z = 2,0767$, $\Phi = 30,46^\circ$ и $g_x = 2,0061$, $g_y = 2,0011$, $g_z = 2,0761$, $\Phi = 31,24^\circ$, где Φ – угол между осью O_2^- -молекулы и $\langle 100 \rangle$ направлением в кристалле) близки к таковым, ранее определённым для H_I и H_{II} [26]. Концентрации H_I - и H_{II} -центров были примерно равны. В кристалле MgO:Al с более высоким содержанием примеси мы наблюдали только H_I -центр. Однако, его концентрация была приблизительно в 10 раз выше. Угловая зависимость измеренных спектров ЭПР для H_I - и H_{II} -центров приведена на рис. 4.11.

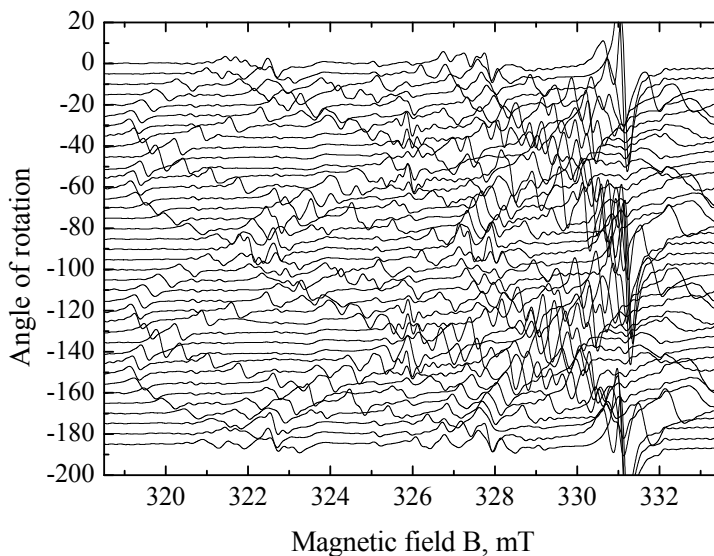


Рисунок 4.11. Спектры ЭПР H_I - и H_{II} -центров для кристалла MgO:Al, облученного нейтронами (флюенс 10^{17} н/см²). Спектры измерены при разном угле между магнитным полем и направлением $\langle 100 \rangle$. Температура измерений 77 К, мощность микроволнового поля 100 мВт.

Спектр ЭПР Н центров наблюдался во всех исследованных кристаллах, облученных нейтронами с дозами 10^{17} н/см², но мы не нашли Н-центры в необлученном, X-облученном или пластически деформированном и X-облученных кристаллах. Этим MgO сильно отличается от другого простого оксида – SrO, в котором наблюдалось большое разнообразие

O_2 -центров даже в необлученном кристалле [44]. Комплексы $O_2 v_c$ (Н-центры), по-видимому, являются хорошо установленной формой анионного интерстициала в MgO. С немного другой точки зрения они могут быть расценены как междоузельные атомы, локализованные около V-центров, и мы можем ожидать целое семейство Н-центров с несколько различными параметрами спин-гамильтониана, аналогично случаю V-центров. В MgO все идентифицированные V-центры, из-за доминирующего влияния вакансии катиона, имеют близкие g -факторы (идентичны для V^- и V_{Al} -центров). Очевидно, что аналогичная ситуация имеет место и для Н-центров. Поэтому не является неожиданным близость значений параметров спин-гамильтонианов Н-центров, о которых сообщалось ранее в литературе, а также измеренных нами.

Помимо спектров H_I - и H_{II} -центров, мы наблюдали и еще один спектр ЭПР. Его интенсивность была настолько ориентационно-зависима, что спектр можно было наблюдать лишь под маленькими углами между магнитным полем и направлением $\langle 100 \rangle$ (см. рис. 4.12). На рис. 4.12 приведены измеренный спектр ЭПР кристалла MgO:Al и компьютерно смоделированные спектры H_I - и H_{II} -центров для угла $\Phi = 0,5^\circ$. Спектральные линии вышеупомянутого ориентационно-зависимого спектра ЭПР отмечены стрелками. Угловая зависимость положения этих линий, насколько они могут наблюдаться, и их термическая устойчивость, близки к таковым для Н-центров, поэтому разумно предположить, что и природа этих центров подобна. H_I - и H_{II} -центры могут быть также интерпретированы как нейтральные анионные интерстициалы, локализованные

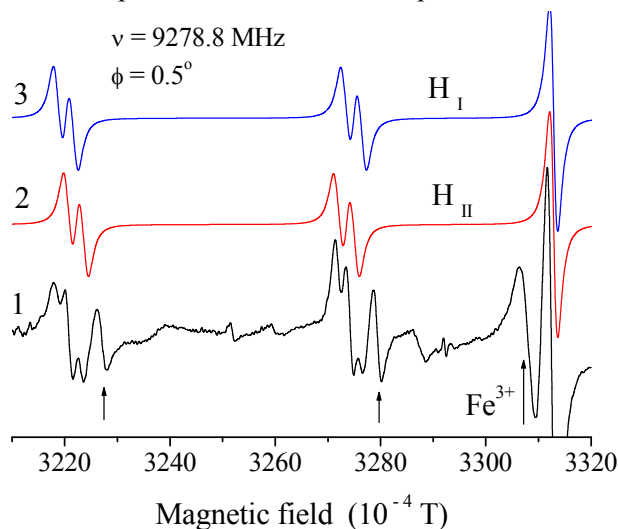


Рисунок 4.12. ЭПР спектры облученного нейтронами (10^{17} н/см²) монокристалла MgO:Al. 1 – экспериментальный спектр, 2, 3 – смоделированные спектры соответственно для H_I - и H_{II} -центров. Стрелками отмечены ЭПР-линии, видимые лишь при малых углах между магнитным полем и направлением $\langle 100 \rangle$.

у V_{Al} - и V^- -центров. Дырка, захваченная катионной вакансией, входит в состав молекулярного иона O_2^- .

На рис. 4.13 приведены кривые импульсного отжига сигналов ЭПР, наблюдаемых в кристалле $MgO:Al$. Все спектры ЭПР были измерены при 100 К, спектры Н-центров были зарегистрированы при микроволновой мощности 125 мВт, F^+ -центры – при ~ 8 мкВт, а другие примесные центры были измерены при 0,2 мВт. Н-центры распадаются в относительно узком температурном диапазоне от 650 до 725 К, тогда как распад F^+ -центров начинается при ~ 500 К и не заканчивается и при 775 К. Согласно Халибертону и Капперсу [26], температура разрушения N_{II} -центров приблизительно на 30 К ниже чем N_I -центров, а их распад сопровождается одновременным ростом сигнала ЭПР N_I -центров. Из-за низкой интенсивности сигналов ЭПР и трудностей с точной ориентацией кристалла мы не смогли разделить тепловой распад N_I - и N_{II} -центров. Во время термического разрушения F^+ - и Н-центров мы наблюдали существенный рост интенсивности сигнала ЭПР с $g = 1,9800$, который принадлежит Cr^{3+} -центрам с октаэдрической симметрией, тогда как интенсивность спектров ЭПР других примесей с переменным состоянием заряда (Mn^{2+} , V^{2+} , Fe^{3+}) остается неизменной.

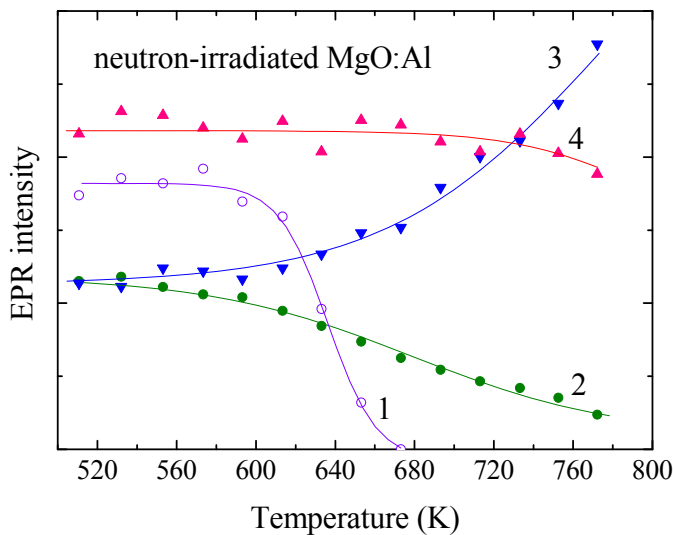


Рисунок 4.13. Импульсный отжиг ЭПР-сигнала Н- (1), F^+ - (2), Cr^{3+} - (3) и Fe^{3+} -центров (4) для облученного нейтронами монокристалла $MgO:Al$. Все спектры ЭПР измерены при 100 К.

Кривая отжига ЭПР сигнала F^+ -центров, довольно похожа на зарегистрированную температурную зависимость оптического поглощения F^- - и F^+ -центров при 5,0 эВ [26] (см. рис. 4.14). Результаты согласуются с фактом, что в облученном нейтронами кристалле анионные вакансии обычно

находятся в виде F^+ -центров [45]. Мы попытались оценить относительное число F^+ - и H -центров в кристалле $MgO:Al$ методом ЭПР и нашли, что общее количество H_I - и H_{II} -центров (пренебрегаем наблюдаемым “фантомным” H -центром) составляло приблизительно половину от числа F^+ -центров. Однако, в случае различного содержания примесей или дозы облучения это соотношение может изменяться.

Высокотемпературная ТСЛ облученных нейтронами кристаллов MgO была измерена также в режиме фракционного нагрева. Есть существенные различия в поведении пиков ТСЛ в области 400–550 и 630–750 К в зависимости от того, измерены они для облученного нейтронами кристалла MgO непосредственно после контрольного X -облучения при 295 К или после дополнительного предварительного нагрева образца до 773 К и последующего изодозного контрольного X -облучения при 295 К (см. рис. 4.14а). В ТСЛ, измеренной после первого прогрева кристалла, усиливаются связанные с V -центрами пики в области низких температур и ослабляются высокотемпературные пики, связанные с отжигом H -, F - и F^+ -центров. Отметим, что третий (и последующие) прогревы до 773 К кристалла, изначально облученного нейтронами, а перед каждым прогревом и контрольной дозой X -лучей, уже не вызывают изменений в кривой ТСЛ. Учитывая, что разрушение созданных нейтронным облучением H -центров приводит к росту числа V -центров, вышеперечисленные эффекты можно легко объяснить, предположив, что ТСЛ в области ~700 К связана с термическим разрушением H -центров и их рекомбинацией с F^+ -центрами.

На рис. 4.14b представлены спектры E_a и p_0 для кристалла $MgO:Al$, облученного нейтронами и контрольной дозой рентгеновской радиации. Частотный фактор в диапазоне температур 450–630 К равен 10^{12} – 10^{14} s^{-1} , что характерно для $e-h$ процессов. Однако, значение p_0 уменьшается на четыре порядка величины от 650 до 750 К. Подобное уменьшение p_0 наблюдалось ранее в облученных кристаллах $NaCl:Ag$ с уменьшающимися концентрациями примесных центров Ag^+ и интерпретировалось как результат прыжковой диффузии V_K -центров по направлению к Ag^+ -центрам [46]. Поэтому возможно, что уменьшение p_0 при $T > 650$ К в MgO может также быть связано с прыжковой диффузией интерстициалов кислорода, высвобожденных из ловушек. В облученных нейтронами кристаллах MgO отжиг сигнала ЭПР H -центров происходит именно в области 650–700 К. Измеренная энергия активации процесса (1,8–2,0 эВ) в этом температурном диапазоне близка к предсказанной теоретической E_a для диффузии O_2^- (1,5–2,0 эВ) [27–29].

Спектр люминесценции MgO при высоких температурах состоит из двух главных полос. Одна из них – синее свечение при ~2,9 эВ – имеет сложное происхождение. Люминесценция является преимущественно

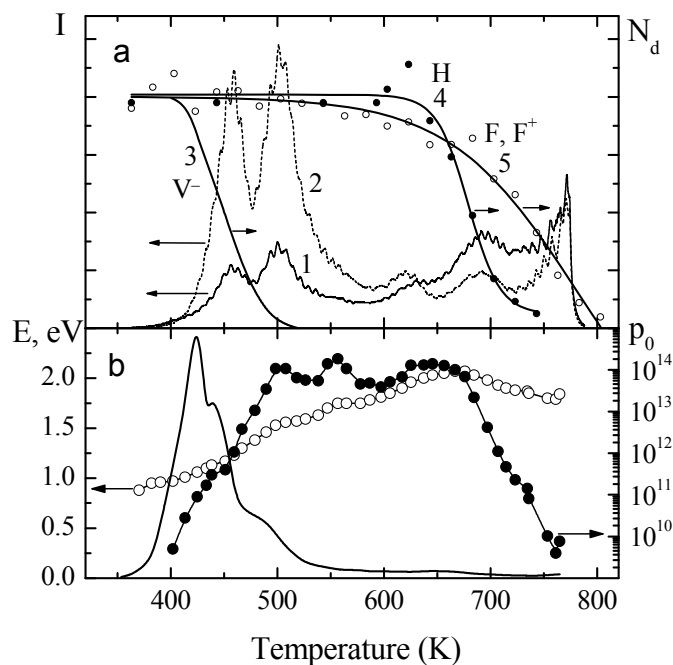


Рисунок 4.14. (а) ТСЛ нейтронно-облученного (10^{17} н/см²) MgO, измеренная в ходе первого (1) и второго (2) прогрева до 773 К. Контрольное X-облучение образца производилось перед каждым прогревом. Отжиг ЭПР-сигналов V⁻-центров (3) в рентгенизованном MgO и H-центров (4) в нейтронно-облученном MgO, а также оптического поглощения при 5 эВ (5 – F- и F⁺-центры). Все отжиги пересчитаны на скорость нагрева $\beta = 2,86$ К/с.

(б) ТСЛ кристалла MgO:Al, облученного в ядерном реакторе (10^{16} н/см²) и контрольной дозой X-лучей (сплошная линия). Рассчитанные величины энергии активации (oo) и частотного фактора (●●) для кривой ТСЛ, измеренной в режиме фракционного нагрева.

рекомбинационной и возникает в результате теплового высвобождения как электронов, так и дырок. Полоса красной люминесценции принадлежит Cr^{3+} ионам с различной симметрией, R-линия расположена при 1,776 эВ. Чтобы определить спектральный состав пика ТСЛ при 700 К, мы измерили ТСЛ, используя дополнительные оптические фильтры.

На рис. 4.15 приведены эти кривые ТСЛ, нормализованные по максимуму пика при ~ 420 К, для номинально чистого MgO. Как мы видим, уменьшение вклада синей люминесценции, доминирующей в ТСЛ при низких температурах, начинается при $T > 500$ К, а красная люминесценция доминирует в пике ТСЛ при 700 К. Максимум полосы красной люминесценции в кристалле MgO:Al при комнатной температуре находится при $\sim 1,7$ эВ.

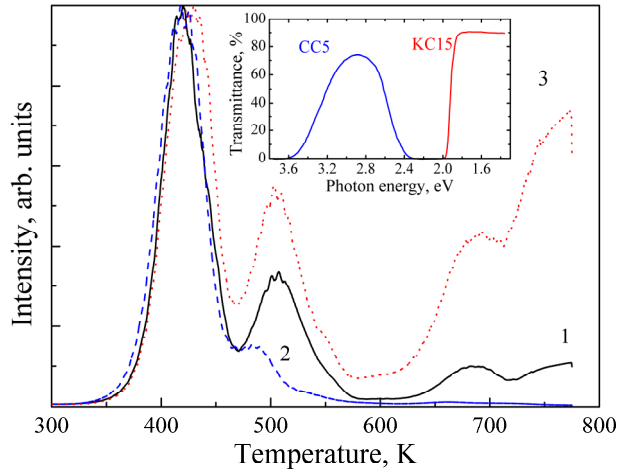
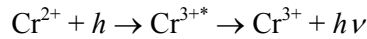


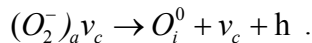
Рисунок 4.15. Кривые ТСЛ, измеренные для интегрального сигнала (1), через светофильтр СС-5 (2) или КС-15 (3) в номинально чистом монокристалле MgO, облученном нейтронами. На вставке указаны области пропускания фильтров.

Рост числа Cr^{3+} -центров наблюдается в том же самом широком диапазоне температуры, где происходит и распад F^+ -центров. С повышением температуры (рис. 4.15) увеличивается вклад красной люминесценции хрома в пиках ТСЛ. Красная люминесценция возникает согласно следующей реакции (* – изображает возбужденное состояние):



и указывает на процесс высвобождения дырок. Низкотемпературный пик ТСЛ при ~420 К возникает при термическом разрушения V-центров. Согласно авторам [31], все пики ТСЛ ниже 550 К связаны с локализованными дырочными центрами. Но самым интересным для нас является доминирующая роль красной люминесценции в пике при 700 К, приписанном тепловому разрушению Н- и F^+ -центров (рис. 4.14).

Тепловое разрушение Н-центров может быть описано реакцией:



В этом процессе образуются дырки, но рекомбинацией этих дырок не объяснить уменьшение частотного фактора рекомбинационного процесса, так все равно требуется привлечение прыжковой диффузии междоузельного кислорода как основного элемента рекомбинационного про-

цесса. Последнее подразумевает, что следующий, заключительный шаг междоузельного кислорода – это его рекомбинация с F^+ -центром:



ТСЛ, наблюдаемая при 700 К, предположительно является смесью двух рекомбинационных процессов с участием этих двух видов дырок.

Аналогичные процессы создания и термического отжига дефектов имеют место и в кристаллах MgO, облученных быстрыми тяжелыми ионами, хотя в последнем случае создается большее абсолютное число дефектов, а связанные с ними пики ТСЛ более интенсивны и четки. На рис. 4.16 приведены кривые ТСЛ для кристалла MgO, облученного при 300 К ионами урана (^{238}U , энергия 2,5 ГэВ). ТСЛ была измерена для интегрального сигнала (1,7–4,0 эВ) в области 300–775 К при нагреве образца с постоянной скоростью $\beta = 2,86$ К/с. Элементарные пики ТСЛ могут быть аппроксимированы с помощью кинетики первого порядка, соответствующие величины E_a и p_0 приведены в Таблице 4.1.

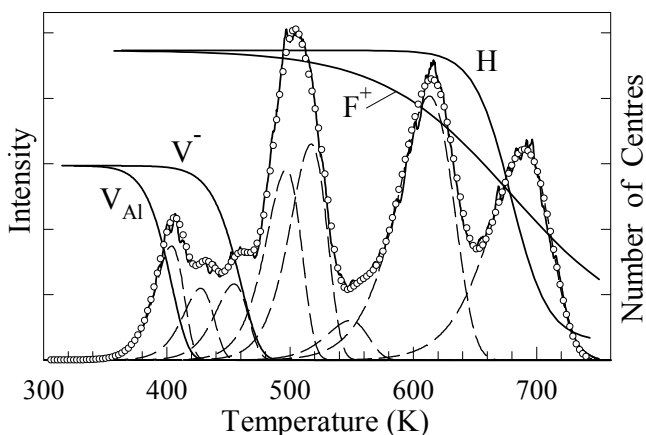


Рисунок 4.16. Кривая ТСЛ, измеренная с $\beta = 2,86$ К/с для кристалла MgO, облученного при 300 К ионами ^{238}U (2,5 ГэВ, 10^{12} ион/см² – сплошная линия). Штриховыми линиями указаны пики, полученные при разложении в кинетике 1-го порядка, сумма компонентов разложения указана символами (oo). Импульсный отжиг ЭПР-сигналов V_{Al^-} , V^- , F^+ и H-центров в облученном MgO приблизительно эквивалентен линейному нагреву с $\beta = 2,86$ К/с.

На рис. 4.16 также приведены кривые импульсного отжига сигнала ЭПР нескольких парамагнитных центров в облученных кристаллах MgO. Два пика ТСЛ при 430 и 455 К сопровождают отжиг сигнала ЭПР V^- -центров (дырка, локализованная на ионе кислорода в области катионной вакансии, O^-v_c). Пик ТСЛ 410 К коррелирует с отжигом сигнала ЭПР V_{Al^-} -центров

($\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}\text{V}_\text{c}\text{O}^-$). Импульсный отжиг сигнала ЭПР F^+ -центров в кристалле MgO , облученном быстрыми нейтронами, идет при 650–750 К.

Таблица 4.1. Параметра пиков ТСЛ

Температура, К	Энергия активации, E_a , эВ	Частотный фактор p_0, c^{-1}
410	1,20	10^{14}
430	1,24	10^{14}
455	1,32	10^{14}
500	1,45	10^{14}
520	1,51	10^{14}
550	1,50	10^{13}
615	1,40	4×10^{10}
690	1,63	10^{11}

Согласно теоретическим оценкам [27], O_i^0 -интерстициал имеет гантелеобразную форму с ориентацией вдоль $\langle 110 \rangle$, энергия активации его прыжковой диффузии $\sim 1,5$ эВ. В наших кристаллах MgO прыжковая диффузия O_i^0 ($E_a = 1,63$ эВ) медленнее, чем движение дырок, что вызывает резкое уменьшение значения $p_0 = 10^{14} \text{c}^{-1}$ для чисто дырочных пиков ТСЛ при 430 и 455 К до величины 10^{11}c^{-1} , типичной для рекомбинации между O_i^0 - и F^+ -центрами. Очень подвижные дырки, образующиеся в результате такой рекомбинации, ответственны за примесное свечение.

4.1.3. Возможности применения $e-h$ и интерстициал-вакансионных процессов в дозиметрии

Из-за относительного высокого разрушительного воздействия быстрых нейтронов на биологические объекты, по сравнению с равной поглощенной дозой гамма-лучей, важно выделить вклад быстрых нейтронов (n_f) в обычно смешанных нейтронно-гамма полях радиации. Одна принципиальная возможность достижения этой задачи – использование в качестве дозиметра твердотельный материал, стойкого к γ -излучению, и контроль за количеством дефектов Френкеля, созданных в этом материале n_f и протонами отдачи. Принцип дозиметрии n_f , основанный на использовании метода термостимулированной электронной эмиссии для регистрации при тепловом разрушении F -центров, созданных в MgO по ударному механизму (столкновения n_f с ядрами кристалла), был описан в [7, 10, 12]. В [4] было предложено использовать с этой целью термoluminesцентную регистрацию междузельных центров, созданных в MgO по ударному механизму. Ниже мы кратко анализируем возможность использования для регистрации n_f ТСЛ, возникающей при тепловом разрушении междузельных центров, созданных быстрыми нейтронами.

Материалы, предназначенные для использования в персональной термолюминесцентной дозиметрии, должны отвечать нескольким основным требованиям, кратко изложенным ниже.

1. Селективность и фединг

В отличие от ЩГК, в достаточно чистых и совершенных по структуре монокристаллах MgO не удастся создать стабильные ДФ при их облучении X-лучами (20–50 кэВ) при 300 К. Доминирующим процессом, в котором γ -лучи могут создать ДФ, является эффект Комптона. Комptonовские электроны, ускоренные до энергий выше 330 кэВ, способны создавать анионные ДФ в MgO. Однако, полное сечение этого процесса (около 10^{-30} м^{-2}), по крайней мере, на два порядка ниже, чем соответствующая величина для процесса создания нейтронами дефектов по ударному механизму [47]. Более того, в случае n_f -облучения мы должны принимать во внимание и дефекты, создаваемые в результате столкновений с атомами, выбитыми из регулярных узлов нейтронами. Число таких “вторичных” дефектов может быть на порядок величины выше, чем число первичных дефектов, созданных непосредственно при соударениях с n_f [48]. Следовательно, в случае приблизительно равных потоков гамма-квантов и n_f в смешанных нейтронно-гамма полях, вклад гамма-лучей будет незначительным. Отметим также, что при $\sim 300 \text{ К}$ в монокристаллах MgO не следует опасаться фединга так как при ударном механизме создаются стабильные пары ДФ с большим расстоянием между компонентами, а ионные процессы заморожены.

2. Чувствительность

Чувствительность материала для персональной дозиметрии – самое важное свойство. Оно зависит от многих факторов: сечения ударного процесса, числа созданных облучением центров ТСЛ, эффективности ТСЛ, уровня шума и фоновых свечений.

Одной из причин, затрудняющих регистрацию ТСЛ, вызванную облучением нейтронами, является фоновая термолюминесценция. Как видно из данных на рис. 4.14, в ТСЛ, измеренной после теплового разрушения Н-центров, есть пики, перекрывающиеся с пиком при 700 К в облученных нейтронами кристаллах. Точная природа этих пиков не ясна, но эти пики ТСЛ доминируют в кристаллах, легированных хромом.

Для люминофора, предназначенного для использования в качестве дозиметрического материала, важно, чтобы главная полоса люминесценции находилась в удобной для регистрации спектральной области. Отметим, что используемый для измерений высокотемпературной ТСЛ прибор (TLD-Reader) эффективно регистрирует свечение в области 1,6–3,6 эВ. На рис. 4.15 приведены кривые ТСЛ, нормализованные по пику при $\sim 420 \text{ К}$ и измеренные для номинально чистого MgO. Мы уже отмечали, что ослабление вклада полосы синей люминесценции,

доминирующей при более низких температурах, начинается выше 500 К, а в пике при 700 К доминирует красная люминесценция. Такое положение полосы излучения, перекрывающейся с тепловым излучением нагревательного элемента в TLD Reader-e, величина которого уже существенна при этих температурах, значительно уменьшает чувствительность ТСЛ-детектора.

На рис. 4.17 приведена зависимость светосуммы свечения в пике ТСЛ при 700 К (световой выход) от числа падающих при облучении n_f . Видно, что, используя при регистрации ТСЛ пластинку нелегированного MgO толщиной 1 мм, с уверенностью сигнал может быть зарегистрирован лишь при огромном потоке нейтронов $> 10^{16} \text{ см}^2$. Однако, в такой пластинке поглощается только около 1% падающих n_f . Поэтому, нужно обязательно использовать водородосодержащий конвертер, позволяющий преобразовать n_f в протоны отдачи [7, 10, 12]. После введения в MgO ионов Cr^{3+} с характерным линейчатым свечением в области 1,7 эВ пик ТСЛ при 650 К легко регистрируется даже после минутного X-облучения. Поэтому в этой области температур мы имеем дело с фоновой ТСЛ, обусловленной $e-h$ процессами.

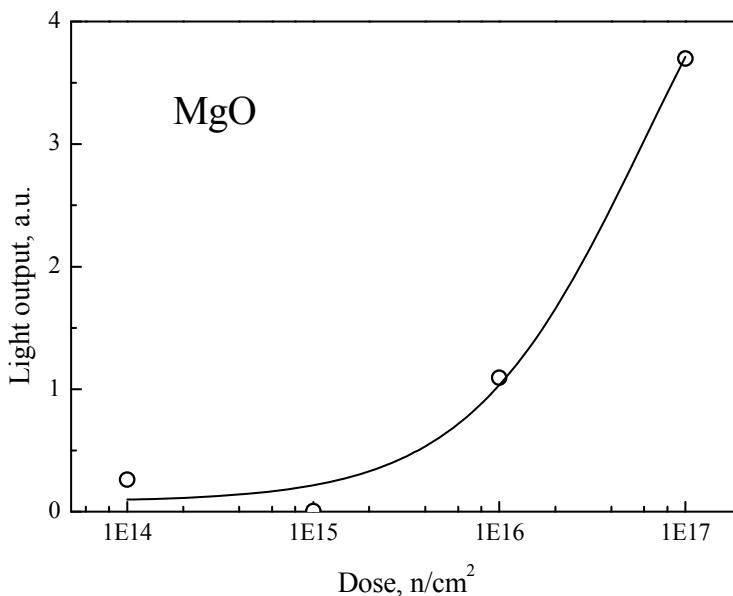


Рисунок 4.17. Зависимость светового выхода в пике ТСЛ при 700 К от флюенса нейтронов при облучении кристалла MgO.

Сравнение процессов термического отжига созданных n_f -облучением F^+ и Н-центров показывает, что не все интерстициалы локализованы в виде Н-центров. Поэтому, мы можем повысить чувствительность, увеличивая число мест для локализации интерстициалов, например, легированием

кристалла трехвалентными катионными примесями, создавая, таким образом, избыток катионных вакансий. Мы попытались оценить методом ЭПР относительное число F^+ - и Н-центров в кристалле $MgO:Al$ и нашли, что общее количество Н-центров составляло $\sim 50\%$ от числа F^+ -центров (т.е. при облучении стабилизация дефектов при 300 К осуществляется путем взаимодействия двух кислородных интерстициалов около v_c или $v_a v_c$). В настоящее время чувствительность такого термолюминесцентного детектирования, по-видимому, сопоставима со способностью регистрации методом ЭПР F^+ -центров, созданных нейтронным облучением. При высокой плотности облучения и низком содержании примесей количество созданных Н-центров может быть значительно меньше.

В заключение отметим, что есть надежда на использование $i-v$ процессов для регистрации n_f с помощью керамик MgO с разной плотностью, так как порог для создания ДФ существенно снижается в материалах с развитыми внешними и внутренними поверхностями. К сожалению, одновременно возрастет и эффективность $e-h$ процессов. Кроме того, следует использовать керамику MgO , легированную примесями с термоустойчивым и коротковолновым излучением.

4.2. Результаты исследования кристаллов LiF

4.2.1 Монокристаллы фторида лития

Номинально чистые и легированные специально вводимыми примесными ионами монокристаллы LiF являлись второй группой кристаллов, исследованных в рамках данной работы с применением комплекса методов термоактивационной спектроскопии (ТАС). Наряду с абсорбционными и люминесцентными методами в широкой области температур (от гелиевых до 775 К), использовался и весьма информативный метод ЭПР.

Кристаллы фторида лития имеют гранецентрированную кубическую решетку, построенную из ионов с простейшей электронной структурой: $1s^2$ у Li^+ (ионный радиус в шестерной конфигурации $r = 0,76 \text{ \AA}$) и $1s^2 2s^2 2p^6$ у F^- ($r = 1,33 \text{ \AA}$). Даже среди других широкощелевых материалов LiF выделяется шириной зоны запрещенных энергий ($E_g \approx 14,5 \text{ eV}$ при 8 К) и очень высокой прозрачностью от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра, благодаря чему широко используется в ультрафиолетовой и инфракрасной оптике. Кроме того, LiF является тканеэквивалентным материалом к γ -излучению и используется для измерения доз облучения методом термолюминесцентной дозиметрии. Монокристаллы фторида лития используются и для изготовления высокоэффективных лазеров на центрах окраски.

Многие оптические и термоактивационные характеристики монокристаллов LiF приведены в работах [1, 3, 49]. В LiF дырки переходят в автолокализованное состояние с образованием автолокализованных дырок (АЛД), так называемых V_K -центров [50], переориентация которых начинается при нагрева кристалла до 115 К, а термическое разрушение эффективно в области 135 К. Фотоны с энергией $\sim 12,85$ и ~ 14 эВ образуют одноголоидные экситоны в состоянии $n = 1$ и $n = 2$, которые после колебательной релаксации образуют двухголоидные автолокализованные экситоны (АЛЭ). У АЛЭ дырочная компонента сконцентрирована на двух анионных узлах решетки [51]. Наличие АЛЭ и АЛД коренным образом отличает кристаллы LiF от основного объекта диссертационного исследования – чистых и легированных монокристаллов MgO, где в регулярных участках кристаллической решетки ни электроны и дырки, ни экситоны не переходят в автолокализованное состояние. Следует также отметить, что в отличие от большинства ЩГК катионы в LiF имеют электроны только на $1s^2$ оболочке (в Na^+ , K^+ , Rb^+ – это, соответственно, $3p^6$, $4p^6$, $5p^6$ оболочки) и обладают повышенной подвижностью по решетке, образованной плотноупакованными рядами анионов F^- .

К началу нашего подключения к сравнительному исследованию кристаллов LiF и MgO тартускими физиками уже были обнаружены важные особенности собственных, примесных и околопримесных свечений при облучении кристаллов LiF ВУФ-фотонами (6–30 эВ) [52]. В рамках диссертационного исследования эта работа была продолжена,

были исследованы также изменения характеристик кристаллов, индуцированные облучением при 4–10 К X-лучами (30–55 кэВ), электронами (3–30 кэВ), а также α -частицами (~5,5 МэВ) и высокоэнергетичными (быстрыми) тяжелыми ионами при комнатной температуре. Основные результаты данного исследования монокристаллов LiF изложены в работах [VII–VIII] и доложены на международной конференции в Томске (13th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, Tomsk, Russia Sept. 10-15, 2006). Уровень чистоты использованных для исследования монокристаллов LiF описан в разделе 2.1.

4.2.2. Низкотемпературная ТСЛ монокристаллов LiF

Предварительные данные о низкотемпературной ТСЛ для кристаллов LiF-1, облученных при 4,2 К X-лучами, опубликованы в [52]. Нами осуществлено значительно более подробное исследование ТСЛ в кристаллах LiF-1, LiF-2, LiF-3 и некоторых специально легированных кристаллах после их облучения X-лучами или электронами. Результаты опубликованы в [VII] и стендовом докладе в Томске и воспроизведены на рисунках 4.18–4.20. Кроме интегрального сигнала измерения кривых ТСЛ осуществлялось и для конкретных свечений, выделяемых через двойные монохроматоры. Были также проведены дополнительные измерения ступенчатого отжига сигнала ЭПР для целого ряда парамагнитных центров: V_K -центров (см. также [50, 53], V_F -центров (дырка в поле катионной вакансии, $h\nu_c$ [53, 54], H-центров (междоузельных атомов фтора) [54, 55] и $H_A(Na)$ -центров [56]. Термический отжиг этих центров осуществляется соответственно при ~130, 240, 55 и 115 К.

Для облученных при 6–8 К электронным пучком кристаллов сначала измерялась катодоллюминесценция в широкой области спектра 1,8–11,5 эВ. После прекращения облучения происходило быстрое (1–2 с) ослабление интенсивности флуоресценции не менее чем на три порядка, затем сигнал стабилизировался и измерялись спектры флуоресценции (см. [VII]). В туннельной флуоресценции преобладали широкие полосы в области 1,8–4,8 эВ. Свечения в более коротковолновой области при 6 К были значительно ослаблены, однако они проявлялись в области самого низкотемпературного пика ТСЛ при 10–15 К, природа которого будет подробно обсуждена ниже. Сейчас рассмотрим особенности ТСЛ в области 15–220 К (см. рисунки 4.18–4.20).

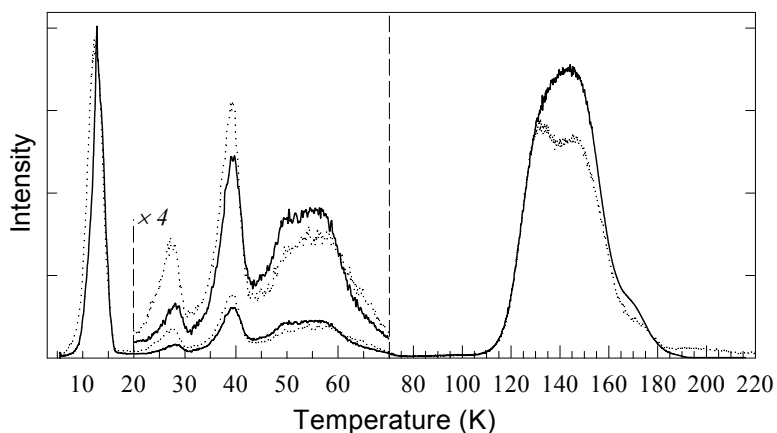


Рисунок 4.18. Кривые ТСЛ (для свечения 3,4 эВ) измеренные для кристаллов LiF-1 (сплошная линия) и LiF-3 (пунктирная линия), предварительно облученных электронным пучком (30 кэВ, 10 нА мм⁻²) при 6 К. Скорость нагрева кристалла $\beta = 10 \text{ К мин}^{-1}$

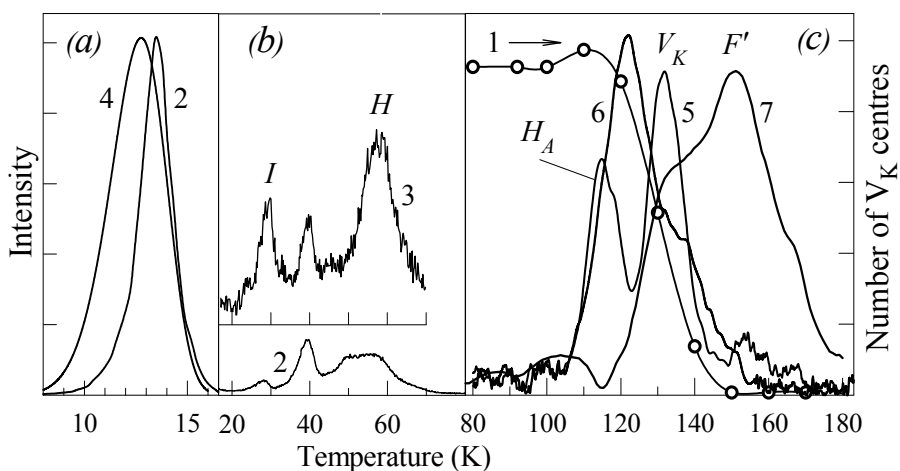


Рисунок 4.19. Отжиг ЭПР сигнала V_K -центров (кривая 1) в LiF, рентгенизованном при 77 К. Кривые ТСЛ для свечения 3,4 эВ (2), 4,6 эВ (3), 5,4 эВ (4) или интегрального сигнала (5-7), измеренные со скоростью $\beta = 10 \text{ К мин}^{-1}$ для кристаллов LiF-2, предварительно облученных фотонами 13,8 эВ (5), 17 эВ (6), 62 эВ (7) или электронным пучком (2-4) при 6-8 К.

Прежде всего следует отметить интенсивную ТСЛ при 120-150 К (см. рис. 4.20(a)), которая сопровождается отжигами ЭПР-сигнала V_K -центров и полосы поглощения $\sim 3,65 \text{ эВ}$ в кристалле LiF-1, предварительно облученном X-лучами при 77 К. Итак, эта область соответствует делокализации и

прыжковой диффузии АЛД (V_K -центров, двухфторной квазимолекулы F_2^-) по кристаллической решетке. В области 120–150 К четко регистрируется ТСЛ для свечения 3,4–3,5 эВ, которое авторами многих работ интерпретировано как триплетное свечение АЛЭ. Решающим доводом в пользу такой интерпретации служит исследование с помощью оптически детектируемого магнитного резонанса [51].

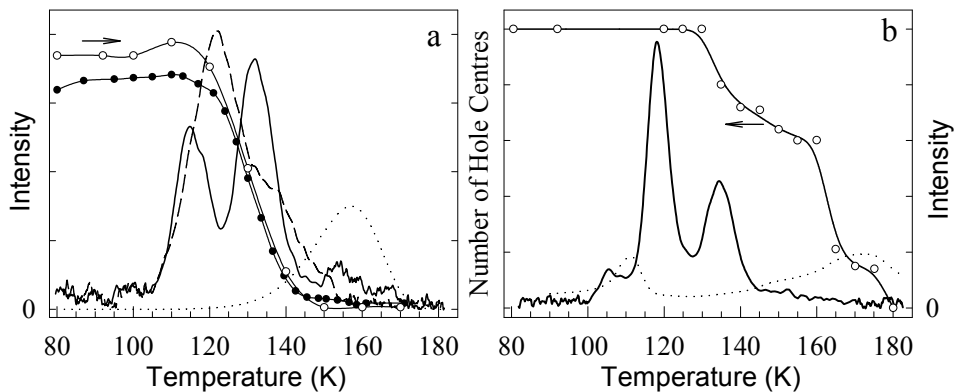


Рисунок 4.20. Термоактивационные характеристики LiF-1 (a) и LiF-3 (b) при скорости нагрева $\beta = 5$ К/мин. Кривые ТСЛ (интегральный сигнал) измерены для кристалла, облученного при 8 К фотонами 13,8 эВ ((a) – сплошная кривая) или 17 эВ (штриховая (a) и сплошная кривые (b)). Отжиг оптического поглощения при 3,6 эВ (●●), а также ЭПР сигнала V_K -центров (oo) в кристалле, рентгенизованном (50 кВ, 15 мА) при 80 К. Интегральная ТСЛ (пунктирная линия), измеренная для образца, рентгенизованного при 295 К и дополнительно облученного фотонами 4,88 эВ при 80 К.

В нашей лаборатории было показано, что при X-облучении при 4,2 К в кристалле LiF тушение свечения 3,4 эВ происходит уже при 45–50 К [52]. Поэтому встает резонный вопрос, каким образом ТСЛ со свечением 3,4 эВ регистрируется в области прыжковой диффузии V_K -центров. По нашему мнению, ответ на этот важный для радиационной физики вопрос связан с возможностью туннельной рекомбинации электрона, локализованного на ловушке, с мигрирующим по решетке V_K -центром. При такой рекомбинации образуется АЛЭ в нижайшем (триплетном) состоянии, откуда и идет излучательный распад экситона со свечением 3,4 эВ. Если же рекомбинация электрона проводимости с V_K -центром происходит во время облучения кристалла X-лучами или пучком электронов, то сначала образуется АЛЭ в более высоком синглетном состоянии. Энергия, освобождающаяся при переходе из синглетного состояния АЛЭ в основное состояние кристалла, преимущественно тратится на выделение

тепла (пакета фононов) или создание дефектов кристаллической решетки (т.е. безызлучательные переходы), тем самым, вызывая тушение рекомбинационного свечения 3,4 эВ.

На рис. 4.20 приведены кривые ТСЛ, измеренные после облучения кристаллов LiF-1 и LiF-3 фотонами 13,8 или 17 эВ при 8 К. Фотоны 13,8 эВ создавали экситоны в состоянии $n=2$, в то время как фотоны 17 эВ создавали в кристалле разделенные электроны и горячие дырки. На всех кривых ТСЛ зарегистрированы узкие пики при ~ 115 и ~ 135 К. Пик ~ 135 К соответствует, по нашим данным, отжигу V_K -центров, а пик 115 К связан с отжигом ЭПР-сигнала $H_A(\text{Na})$ -центров [56]. Согласно данным спектрального анализа, содержание примесных ионов Na^+ , служащих ловушками для Н-интерстициалов, в кристалле LiF-3 значительно выше, чем в LiF-1. Наши дополнительные эксперименты показали, что интенсивность пика 115 К, связанного с $H_A(\text{Na})$ -центрами, резко возрастает в кристалле LiF, специально легированном Na^+ ионами (концентрация ~ 200 ppm). Регистрация пика ТСЛ при ~ 115 К в кристалле, облученном фотонами 13,8 или 17 эВ, согласуется с возможностью рождения F-Н пар дефектов Френкеля (ДФ) при распада АЛЭ или рекомбинации разделенных электронов и дырок. Подвижные при $T > 60$ К Н-интерстициалы в LiF:Na захватываются на ионах Na^+ и остаются стабильными до 115 К.

Во всех X-облученных при 77 К кристаллах нами зарегистрированы слабые пики ТСЛ при 160–175 К. Оказалось, что если LiF облучить X-лучами при 295 К, охладить до 80 К и дополнительно облучить фотонами 4,88 эВ из области F-полосы поглощения, то (аналогично ситуации во многих ЦГК) происходит небольшое ослабление полосы поглощения за счет частичной ионизации F-центров и образуются F'-центры (электроны проводимости локализуются на оставшихся F-центрах). Термическая ионизация F'-центров происходит в LiF при 160–170 К. К сожалению, F'-центры пока не зарегистрированы другими экспериментальными методами, но их возможное существование подтверждается специальным теоретическим расчетом [57].

Создание электронных и дырочных центров, отжиг которых осуществляется при 150–300 К, было подробно изучено в [52]. Особое внимание было уделено V_F -центрам, ранее обнаруженным методом ЭПР [53, 54]. Центр интерпретирован как квазимолекула F_2^- (т.е. V_K -центр), локализованная около катионной вакансии. Частичное превращение $V_K \rightarrow V_F$ в области 120–220 К было изучено в [53], а последующая прыжковая диффузия V_F и их туннельная рекомбинация с F-центрами сопровождается пиком ТСЛ со свечением ~ 4 эВ. Во всех исследованных нами кристаллах, облученных длительное время X-лучами при 80 К, мы наблюдали интенсивный пик ТСЛ при ~ 240 К, соответствующий диффузии V_F -центров к F-центрам и их излучательной рекомбинации с образованием бивакансии ($v_a v_c$). В качестве примера, на рис. 4.21 приведена часть кривой ТСЛ для кристалла LiF:Mg,Ti, облученного

электронами 5 кэВ при 6 К. ТСЛ измерена для свечения 3 эВ, связанного со сложными примесными центрами, используемыми для дозиметрических целей. Наряду с пиком при ~ 135 К, связанным с V_K -центрами, виден и пик при ~ 240 К, который обусловлен прыжковой миграцией V_F -центром и рекомбинацией входящих в их состав дырок с электронами все еще захваченными на сложных Mg-Ti примесных центрах.

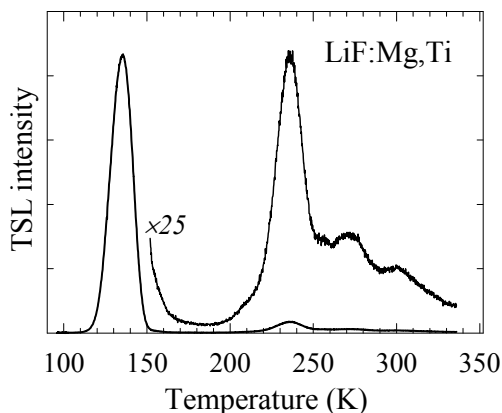


Рисунок 4.21. Кривая ТСЛ для свечения 3 эВ (сложных примесных центров, используемых для дозиметрических задач), измеренная для кристалла LiF:Mg,Ti, облученного электронами 5 кэВ при 6 К. $\beta = 10$ К мин⁻¹.

Наиболее интересной для нас была природа самого низкотемпературного пика ТСЛ при 10–15 К, детально изученного для чистых и легированных кристаллов LiF. Как следует из рисунков 4.18–4.20, этот пик регистрируется в облученных пучком электронов кристаллах LiF-1, LiF-2 и LiF-3, выращенных в различных условиях и имеющих разный уровень чистоты. Лишь в кристаллах со значительно большей концентрацией примесей (100-150 ppm Mg²⁺ и ~ 300 ppm Na⁺) интенсивность ТСЛ в области 10–15 К понижается относительно интенсивности V_K -пиков (120–150 К). Ранее в нашей лаборатории изучалась ТСЛ кристаллов LiF, облученных при 4,2 К (в иммерсионном гелиевом криостате) X-лучами, которые равномерно окрашивали кристалл по всей его толщине 0,8 мм. С ростом длительности рентгенизации с 1 мин до 180 мин интенсивность ТСЛ при 10–15 К возрастала на два порядка. Данный эксперимент однозначно подтверждает, что при регистрации ТСЛ сбор люминесценции идет из всего облученного радиацией объема, а не из тонкого приповерхностного слоя.

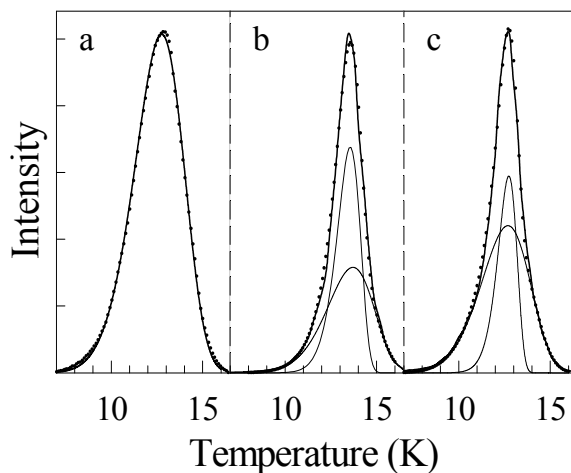


Рисунок 4.22. Кривые ТСЛ для свечения 5,4 эВ (а) и 3,4 эВ (b-d), измеренные для кристаллов LiF-1 (а, b, d) и LiF-3 (с), предварительно облученных электронами 30 кэВ при 6 К. Экспериментальные кривые (пунктирные линии), компоненты разложения по кинетике первого порядка (тонкие сплошные линии). Скорость нагрева кристалла $\beta = 10 \text{ К мин}^{-1}$.

На рис. 4.22 приведены кривые ТСЛ при 7–16 К, измеренные после облучения кристаллов LiF-1 и LiF-3 электронами (30 кэВ, 5–30 мин) при 6 К. Свечения $(3,4 \pm 0,1)$ и $(5,4 \pm 0,1)$ эВ выделялись через двойной кварцевый монохроматор. ТСЛ при 7–16 К была разложена на компоненты в рамках кинетики первого порядка, для выделенных компонент были определены энергии активации E_a и частотные факторы p_0 . Для кристалла LiF-1 ТСЛ в свечении 5,4 эВ характеризуется единственной компонентой – максимум $T_{\max} = 12,7 \text{ К}$, $E_a = 9,5 \text{ мэВ}$, $p_0 = 5,8 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ (см. рис. 4.22(a)), в то время как ТСЛ в свечении 3,4 эВ имеет две компоненты: широкий пик с $E_a = 11,5 \text{ мэВ}$, $p_0 = 2 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ и узкий пик с $E_a = 24 \text{ мэВ}$, $p_0 = 2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4.22(b)). Для кристалла LiF-3 ТСЛ в свечении 3,4 эВ тоже состоит из двух пиков, характеризуемых $E_a = 9,4 \text{ мэВ}$, $p_0 = 6 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 26 \text{ мэВ}$, $p_0 = 8 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4.22(c)). Если облученный кристалл до регистрации ТСЛ дополнительно облучить фотонами 2,4–2,8 эВ, вызывающими фотоионизацию F'-центров, то возникает фотостимулированная люминесценция 3,4 эВ, интенсивность которой в течение 30 мин стимуляции уменьшается в три раза. Такая F'-стимуляция уменьшает интенсивность ТСЛ при $\sim 13 \text{ К}$, измеряемой как для свечения 3,4 эВ, так и 5,4 эВ.

Подробный анализ полученных экспериментальных данных (подробнее см. [VII, 58]), привел к выводу, что в самых чистых LiF кристаллах ТСЛ при 7–16 К соответствует отжигу групп пространственно-коррелированных дефектов ($F'-H-V_K$ и $F-I-V_K$). При облучении LiF X-лучами или электронами создается F–H пара ДФ, поблизости автолокализуется дырка,

а рожденный одновременно с дыркой электрон проводимости захватывается или Н-центром, превращая его в I-центр, или F-центром с образованием F'. В результате таких преобразований и образуется либо F-I-V_K, либо F'-H-V_K группа дефектов. Отметим, что внутри таких триплетов возможны три типа туннельных излучательных рекомбинаций, возникающих вследствие перекрытия волновых функций “дырочного” и “электронного” дефектов. Перекрытие имеет место, если расстояние между компонентами меньше определенной величины, но туннельная рекомбинация может стать возможной и после переориентации одного из компонентов при очень небольшом нагреве кристалла. Свечения 3,4 и 3,0 эВ соответственно возникают при рекомбинации электрона из состава F-центра с V_K- или H-центром, а рекомбинация одного из двух электронов F'-центра с V_K-центром приводит к свечению 5,4 эВ. Ранее аналогичные явления в группах пространственно-коррелированных дефектов были изучены методами ЭПР и оптической спектроскопии в кристаллах KCl высокого уровня чистоты (0,01–1 ppm) [59, 60].

Следует отметить, что существуют экспериментальные данные [VII–VIII] (см. также [58]) детализирующие какие именно долгоживущие электронные возбуждения эффективно распадаются с рождением в LiF групп пространственно-коррелированных структурных дефектов. Оказалось, что пик ТСЛ ~13 К возникает и после облучения кристалла LiF при 8 К фотонами 62 эВ, которые селективно образуют в кристалле катионные экситоны. Ранее было показано, что в галогенидах натрия, катионный экситон (~33 эВ) распадается на анионный экситон и несколько электронно-дырочных пар [61]. Аналогична ситуация и в LiF. Рождение же нескольких пространственно-близких электронных возбуждений способствует образованию триплетов и более крупных групп пространственно-коррелированных стабильных дефектов (например, F'-H-V_K и F-I-V_K).

4.2.3. Высокотемпературные радиационные дефекты и ТСЛ в LiF

Более полувека легированные ионами титана и магния керамики LiF используются для индивидуальной ТСЛ-дозиметрии γ - и X-лучей, а ⁶LiF используется и для дозиметрии тепловых нейтронов (см., например, [62]). Предпринимались и попытки использовать монокристаллы LiF для селективной ТСЛ-дозиметрии быстрых нейтронов (см., например, [3]). Однако, необходимость применения органических преобразователей нейтронов в протоны не позволила применить легированные LiF для индивидуальной дозиметрии в условиях высокого γ -фона. Лишь в последние годы начато изучение особенностей процессов создания высокотемпературных радиационных дефектов в чистых и легированных

LiF методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Нами исследовалась ТСЛ не только в характерной для γ -дозиметрии области 400–550 К, но и в более высокотемпературной области вплоть до 800 К. Наши предварительные эксперименты с монокристаллами LiF, облученными при 300 К ионами ^{84}Kr , ^{197}Au и ^{238}U энергии 5–10 МэВ и \sim ГэВ (детали процедуры облучения описаны, например, в [63, 64]), показали, что именно при 600–800 К отжигается часть радиационных дефектов.

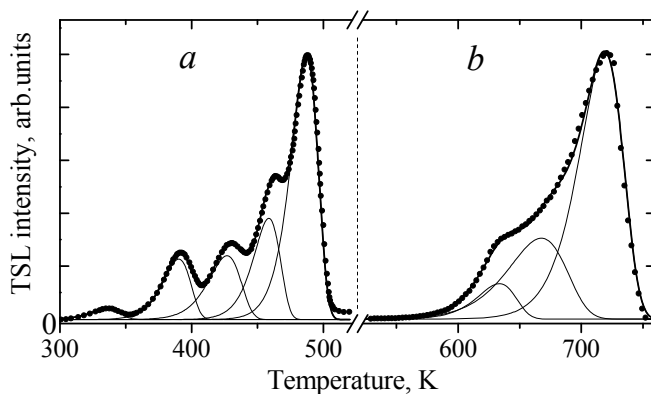


Рисунок 4.23. Кривые ТСЛ (1,7–3,5 эВ) для облученных при 300 К LiF:Ti,Mg (часть (a) – доза γ -радиации 1,5 мГр [n]) и LiF-3 (часть (b) – ^{197}Au , 5 МэВ, 10^{14} ион/см 2). Экспериментальные кривые (•••), компоненты разложения по кинетике первого порядка (тонкие линии) и сумма этих компонентов (толстые линии). Скорость нагрева кристалла $\beta = 2$ К/с (a) или $\beta = 2,86$ К/с (b).

В качестве примера на рис. 4.23 приведена кривая ТСЛ, измеренная для облученной (\sim 1,5 мГр) керамики LiF:Ti(10 ppm),Mg(100 ppm) – классического дозиметра TLD-100. Используя стандартную программу, мы воспроизвели общепризнанное разложение (см., например, [62]) ТСЛ на компоненты ($\beta = 2$ К/мин) для стандартной в γ -дозиметрии области температур 300–500 К (часть (a) рисунка). В части (b) мы приводим измеренную нами кривую ТСЛ для монокристалла LiF-3, облученного тяжелыми ионами ^{197}Au (2,1 ГэВ) при 300 К и дополнительно прогретого до 613 К. При больших флюенсах (и особенно, большой плотности потока) облучения после такого прогрева, убирающего стандартные для γ -дозиметрии пики ТСЛ, удастся четко выделить высокотемпературную ТСЛ и разложить ее на элементарные компоненты (пики). Самый высокотемпературный пик имеет максимум при \sim 725 К и характеристики $E_a = 2,495$ эВ, $p_0 = 5 \times 10^{16}$ с $^{-1}$. Близкие значения E_a и p_0 получены и для нескольких других кристаллов LiF, облученных ионами ^{84}Kr (0,86 ГэВ) и ^{238}U (2,25 ГэВ).

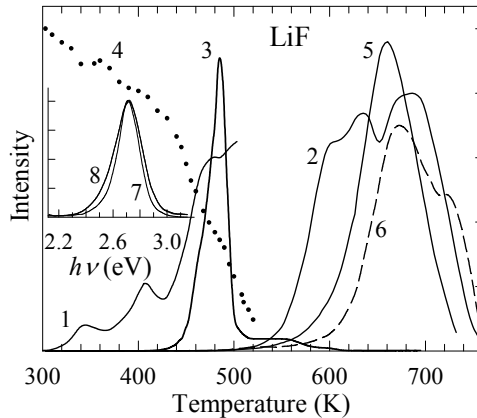


Рисунок 4.24. Кривые ТСЛ (1,7–3,5 эВ) для кристаллов LiF:Ti,Mg, облученных при 300 К α -частицами (1, 2) или 5 кэВ электронами (3). Отжиг стимулированной фотонами 2,75 эВ люминесценции F₂-центров (1,9 эВ) в α -облученном LiF:Ti,Mg (кривая 4). ТСЛ кристаллов LiF-2, облученных при 300 К ионами ²³⁸U (2,25 ГэВ, 2×10^{11} ион/см², кривая 5) или ¹⁹⁷Au (2,1 ГэВ, 6×10^{11} ион/см², кривая 6) и дополнительно прогретых до 573 К. На вставке приведены нормированные спектры стимуляции F₂-свечения, измеренные при 300 К в α -облученном LiF:Ti,Mg (7, 8 – доза в 40 раз выше). Скорости нагрева $\beta = 2,86$ К/с (1, 3, 4) или $\beta = 10$ К/мин (2, 5, 6).

На рис. 4.24 приведены кривые ТСЛ (свечение 1,7–3,5 эВ) для LiF-2, облученного ионами ²³⁸U (2,25 ГэВ, флюенс 2×10^{11} ион/см²). При таком флюенсе облучения среднее расстояние между сердцевинами отдельных треков достаточно велико, $d \approx 25$ нм, а интенсивность ТСЛ выше 700 К низка (кривая 5). В случае облучения ионами ¹⁹⁷Au (2,1 ГэВ, 6×10^{11} ион/см²) величина d несколько ниже (≈ 15 нм), а интенсивность высокотемпературной ТСЛ несколько возрастает. Если же LiF-2 облучить ионами ¹⁹⁷Au (5 МэВ) с флюенсом 10^{14} ион/см², когда треки от отдельных ионов уже несомненно перекрываются ($d \approx 1$ нм), то доминирующим становится пик ТСЛ 725 К (см. рис. 4.23). Близкий результат получен и после длительного облучения кристалла α -частицами с энергией 5,48 МэВ (²³⁸Pu-источник, кривая 2, рис. 4.24). Стимулируемая фотонами 2,7 эВ люминесценция F₂-центров (два рядом расположенных F-центра), регистрируемая при 1,9 эВ в α -облученном LiF, ослабляется на порядок при 300–520 К, а после промежуточного отжига до 613 К F₂-свечение уже не регистрируется.

Возникает естественный вопрос, какие процессы происходят в LiF в области температур 650–750 К. Нами были измерены спектры оптического поглощения, индуцированного облучением LiF при 300 К α -частицами (5,48 МэВ), а также ионами ^{84}Kr (0,86 ГэВ), ^{238}U (2,25 ГэВ) и ^{197}Au различных энергий (5–10 МэВ, 2,2 ГэВ) и флюенсов (см. [VIII, 64, 65]). В спектрах индуцированного поглощения доминируют F- (5 эВ) и F₂-центры (2,8 эВ), хорошо видны и более сложные ассоциации F-центров (F₃, F₄, F_n), характеристики которых суммированы в обзоре [66]. Прогрев облученного кристалла до 513 К приводит к существенному уменьшению числа F-центров и преобразованию F₂→F₃, F₄, F_n. Последующий прогрев приводит к резкому возрастанию полосы поглощения при ~4,4 эВ, которая доминирует при более высоких температурах прогрева (при полном отсутствии одиночных F-центров). Контур полосы практически не зависит от температуры регистрации спектра поглощения (300→80 К), а сама полоса интерпретирована как наноразмерный магниевый коллоид [64]. Отметим, что все исследованные номинально чистые кристаллы LiF содержали 3–20 ppm примесных ионов Mg²⁺, а температура плавления металлического магния (≥ 950 К) значительно выше, чем у лития (≥ 450 К).

В качестве примера, на рис. 4.25 приведены кривые отжига оптического поглощения F- и F₂-центров в LiF-2 облученном ионами ^{238}U при 300 К (2,5 ГэВ, 3×10^{10} ион/см²). Ступеньчатый отжиг индуцированного радиацией поглощения осуществлялся по следующей схеме. Предварительно облученный кристалл прогревался до заданной температуры T_1 с постоянной скоростью $\beta = 2,86$ К/с и быстро (за несколько секунд) охлаждался в струе очищенного азота до $T_0 = 300$ К, при которой и измерялись все спектры поглощения. Затем кристалл прогревался до $T_2 > T_1$ и вся процедура повторялась. Температура промежуточного прогрева и отложена на оси абсцисс температурных зависимостей полос поглощения на рис. 4.24. Существенная часть F- и F₂-центров отжигается в области до 550 К. При $T \geq 550$ К отжигаются “искаженные” F-центры, максимум полосы поглощения которых смещен в область меньших энергий (кривые 3 и 4 на рисунке), а также идет отжиг сигналов малоуглового рассеяния X-лучей (SAXS, кривая воспроизведена из [63]), которое, в основном, характеризует радиационные дефекты, образующиеся вблизи сердцевины трека (возможно, нано/микрочастицы).

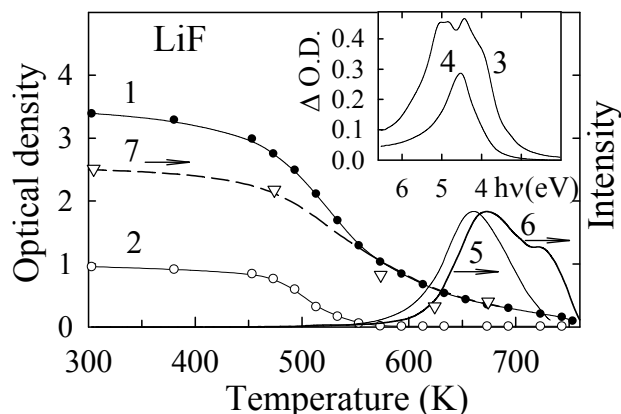
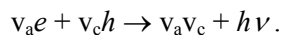


Рисунок 4.25. Термоактивационные характеристики кристаллов LiF-2, облученных при 300 К ионами ^{38}U (2,5 ГэВ, 3×10^{10} ион/см 2 – кривые 1–5; 1,3 ГэВ, 8×10^{10} ион/см 2 – 7) или ^{197}Au (2,18 ГэВ, 5×10^{11} ион/см 2 – 6). Ступенчатый отжиг поглощения F- (5 эВ – кривая 1) и F $_2$ -центров (2,8 эВ – 2); уменьшение индуцированного поглощения, вызванного промежуточными прогревами 653→733 К (3) и 733→753 К (4). ТСЛ для кристаллов, облученных ионами U (5) или Au (6) и дополнительно прогретых до 573 К ($\beta = 2,86$ К/с). Температурная зависимость данных SAXS по [63] (кривая 7).

Термические процессы в области 300–550 К были подробно изучены до нашего исследования и убедительно интерпретированы как термическое разрушение созданных радиацией трехгалогидных (фторных) молекул F $_3^-$ с полосой поглощения в области ~11 эВ. Молекулы F $_3^-$ образуются при парной ассоциации Н-центров около бивакансий ($v_a v_c$). Отжиг поглощения молекул F $_3^-$ при 400–550 К сопровождается уменьшением числа F-центров и появлением при распаде F $_3^-$ -молекул высокоподвижных Н-интерстициалов и V $_F$ -центров. Напомним, что в LiF Н-интерстициалы становятся подвижными при 55 К, а прыжковая миграция V $_F$ -центров начинается при ~240 К. Если подвижный Н-центр рекомбинирует с F-центром, то идет восстановление (безызлучательное) регулярной решетки, при сближении же с F-центром подвижного катионного дефекта (V $_F$ -центра) происходит туннельная излучательная рекомбинация между электроном F-центра и дыркой из состава V $_F$ -центра по следующей реакции:



Бивакансии служат в LiF ловушками и для электронов, и для дырок, а также участвуют в высокотемпературной стабилизации подвижных Н-интерстициалов посредством образования трехгалогидных молекул F $_3^-$.

Только при $T \geq 550$ К в LiF наконец становятся подвижными и сами F–центры. Если такой подвижный электронный центр приближается ко все еще локализованному центру, содержащему дырку, то происходит туннельная излучательная $e-h$ рекомбинация. В качестве таких дефектов могут рассматриваться дефекты, содержащие в своем составе примесные ионы магния, присутствовавшие во всех исследованных нами монокристаллах LiF. В пользу туннельной рекомбинации, ответственной за появление свечения при 725 К говорит аномально высокая величина частотного фактора ($p_0 = 5 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$) соответствующего пика ТСЛ.

Отметим, что согласно измерениям ионной проводимости для необлученных и максимально чистых от Mg^{2+} кристаллов LiF в области $T > 680 \text{ К} \approx 0,6T_{\text{melt}}$ (T_{melt} – температура плавления) тепловые флуктуации уже приводят к созданию новых точечных дефектов. Поэтому, требуются дальнейшие исследования $e-h$ процессов для этой области температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное комплексное исследование процессов радиационного создания и термического отжига дефектов в номинально чистых и специально легированных некоторыми примесными ионами монокристаллах MgO и LiF с применением люминесцентных, абсорбционных и ЭПР вариантов ТАС в широкой области температур 5–800 К позволило получить следующие основные результаты:

1. Часть анионных интерстициалов, образовавшихся при облучении MgO быстрыми нейтронами и тяжелыми ионами, локализуется в виде расположенных рядом с катионными вакансиями молекулярных ионов O_2^- (Н-центров). Их доля зависит от вида облучения и при нейтронном облучении составляет около 50%.

2. Процесс возникновения Н-центра может рассматриваться также как захват V-центром междоузельного атома кислорода. Детальные свойства образованного Н-центра зависят от типа конкретного V-центра (дырка, захваченная рядом с катионной вакансией, + возможный катионный или анионный примесный ион).

3. Термическое разрушение Н-центров происходит при 700 К путем термического распада O_2^- иона с освобождением междоузельного атома кислорода и захваченной в оставшемся V-центре дырки. Разрушение Н-центров сопровождается возникновением пика дырочной термостимулированной люминесценции. Люминесценция (Cr^{3+} -свечение) возникает при рекомбинации дырок, освобожденных при распаде V-центра и при рекомбинации междоузельного атома кислорода с F^+ -центром (анионная вакансия + электрон), с электронами, локализованными на примесных ионах хрома.

4. Исследование возможности использовать обнаруженный пик ТСЛ при 700 К для селективного детектирования быстрых нейтронов в смешанных n- γ полях показало, что чувствительность данного метода недостаточна для использования в персональной дозиметрии. Причиной тому является высокий уровень фона, вызванный высокой температурой пика и спектральной областью регистрируемого свечения (красное). Метод применим для потока нейтронов $\geq 10^{16}$ н/см², что соответствует чувствительности ЭПР метода при регистрации числа F^+ -центров.

5. Показано, что в кристаллах MgO, легированных Be^{2+} , дырки захватываются на соседних с примесными ионами Be^{2+} ионах кислорода, с образованием $[hBe]^+$ -центров. Возникающее в MgO:Be при рекомбинации электронов с этими дырочными центрами свечение возмущенных близлежащей примесью ионов кислорода имеет колоколообразную форму шириной $\sim 0,8$ эВ и максимумом 6,2 эВ. Исследование термической стабильности $[Be]^+$ показало, что центры разрушаются путем освобождения дырки, при этом наблюдается пик ТСЛ при 195 К.

6. Были синтезированы монокристаллы MgO, легированные ртутеподобными ($4s^2$) ионами Ge^{2+} . Кристаллы испускают интенсивную синюю люминесценцию (при 295 К максимум при 3,2 эВ) в широком диапазоне температур от 4 до 650 К, которая соответствует $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ переходам в свободных ионах Ge^{2+} . Измерение спектра возбуждения люминесценции Ge^{2+} при 8 К выявило процесс прямого возбуждения Ge^{2+} -ионов (4,7–6,7 эВ). Высокая термическая устойчивость этой люминесценции делает его особенно подходящим для измерений ТСЛ при температурах до 500 К.

7. Стабильные анионные ДФ (F-центры и H-интерстициалы) создаются в монокристаллах LiF X-лучами при 6 или 80 К в результате распада как анионных, так и катионных электронных возбуждений. Определено, что в отжигаемые при 7–16 К группы пространственно-коррелированных дефектов входят F- и F'-центры, а также автолокализованная дырка и междуузельный анион (создаются триплеты F'-H-V_K и F-I-V_K). Туннельная перезарядка между дефектами внутри этих триплетов сопровождается свечением 3,4 эВ (F→V_K), 5,4 эВ (F'→V_K) и 3 эВ (F→H). ТСЛ при 7–16 К разлагается на компоненты в рамках кинетики первого порядка, а для выделенных компонент определены энергии активации E_a и частотные факторы p_0 .

8. В монокристаллах LiF кроме давно используемых в персональной γ -дозиметрии ТСЛ в области 420–550 К зарегистрированы высокотемпературные пики ТСЛ (600–750 К), появляющиеся после облучения при 300 К. Эти пики особенно интенсивны в кристаллах, предварительно облученных ионами Kr, Au и U с энергией 0,8–2,4 ГэВ, которые создают вдоль оси треков высокие плотности электронных возбуждений. Самый высокотемпературный пик с максимумом при $T = 725$ К соответствует процессу рекомбинации первого порядка с $E_a = 2,495$ эВ и $p_0 = 5 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Аномально высокая величина частотного фактора интерпретирована как проявление быстрой прыжковой миграции F-центра и туннельной излучательной рекомбинацией электрона этого центра с дыркой, локализованной на дефектах, в состав которых входят обнаруженные во всех исследованных нами кристаллах примесные ионы магния. После нагрева облученных кристаллов LiF выше 700 К по характерной полосе поглощения (~4,4 эВ) зарегистрированы наноразмерные магниевые коллоиды, температура плавления которых (~950 К) значительно превышает таковую для Li-коллоидов.

Сравнительное исследование радиационных явлений в гранцентрированных кубических кристаллах MgO и LiF подтвердило, что радиационная стойкость MgO значительно выше, чем у LiF. Одна из причин

такого различия очевидна: для MgO энергия создания пары ДФ превышает ширину энергетической щели ($E_{FD} > E_g$), в то время как для кристалла LiF даже при температуре жидкого гелия выполняется соотношение $E_{FD} < E_g$. Поэтому, в регулярной решетке MgO рекомбинация полностью релаксированных электронов проводимости и валентных дырок не создает ДФ. Кроме того, у исследованных кристаллов резко различается эффективность создания при комнатной температуре пар стабильных ДФ, для чего рожденные в одном акте дефекты должны быть удалены друг от друга на достаточное расстояние. Необходимо учесть и резкое различие температуры плавления у LiF (1120 К) и MgO (3200 К), а также температуры Таммана ($\approx 0,5T_{\text{melt}}$), определяющей эффективное спекание материалов. Последняя величина (соответственно 1600 и 560 К в MgO и LiF) отражает возможность движения ионов по кристаллической решетке и начало создания новых (или залечивание уже имеющихся) дефектов в твердотельных материалах.

В LiF созданный облучением при $T = 300 \text{ К} = 0,27T_{\text{melt}}$ Н-интерстициал сравнительно легко удаляется от созданного с ним в паре F-центра и локализуется на дорадиационных дефектах. Пики ТСЛ в области $T < 560 \text{ К}$ появляются вследствие $e-h$ процессов, и лишь высокотемпературные пики 620 и 720 К возникают уже в условиях подвижности F-центров и теплового создания новых дефектов. Иная ситуация в MgO. Условия, характерные для облучения LiF при 300 К ($0,27T_{\text{melt}}$), в MgO реализуются лишь при 750 К, когда при последующем после облучения нагреве становится подвижным кислородный интерстициал, бывший до этого ассоциированным с дыркой около катионной вакансии (так называемый Н-центр в MgO). Так как для создания стабильных радиационных ДФ в монокристаллах MgO высокой степени чистоты и совершенства требуются большие энергетические затраты, маловероятно использование $i-v$ процессов в этих устойчивых к облучению материалах для персональной дозиметрии n_f .

В легированных же кристаллах LiF можно, в принципе, надеяться на сочетание $e-h$ процессов с ТСЛ при 450–500 К и существенно отличающегося $i-v$ механизма при 600–800 К для селективной регистрации действия n_f . К настоящему времени не осталось сомнений в том, что n_f и быстрые ионы создают в LiF как анионные, так и катионные дефекты. Однако, анализ возможности регистрации дозы, обусловленной n_f или быстрыми ионами, на γ -фоне еще явно далек от завершающей фазы.

Elektron-auk- ja interstitsiaal-vakantsprotsesside uurimine MgO ja LiF-s termoaktivatsioon-spektroskoopia meetoditega

KOKKUVÕTE

Teadusmahuka tööstuse arengu ühe haruna on järjest laienenud tuumatehnoloogia rakendamine. Tuumatehnoloogia leiab rakendamist meditsiinis, põllumajanduses, toiduainete tööstuses ja mujal, kuid eelkõige on ta seotud tuumaenergeetika arenguga. See areng seab uusi nõudeid materjaliteadusele – vajatakse nii kiirituskindlaid ehitusmaterjale tuumareaktorite jaoks kui kiiritusele tundlike materjale kiiritusdooside määramiseks.

Käesolevaks ajaks on LiF ja Al_2O_3 baasil loodud hästitöötavad termoluminestsentsdosimeetrid röntgen- ja γ -kiirguse doosi mõõtmiseks, on olemas dosimeetrid elektronide, prootonite, ionide ja aeglase neutronite voo intensiivsuse ja doosi määramiseks. Senini puudub aga sobiv dosimeeter, mis võimaldaks määrata kiirete neutronite osakaalu neutronite ja γ -kiirguse summaarses kiirgusvoos. Selle praktikas sageli esineva ülesande lahendamine on oluline, sest võrdse doosi korral on neutronite inimorganismi kahjustav toime γ -kiirguse omast ligi 20 korda suurem.

Käesolevas töös on uuritud selleks sobiva dosimeetri loomise võimalusi, seda eelkõige kiirituskindla kristalli MgO baasil. Lähtepunktiks oli meie poolt tehtud avastus, et kiirete neutronite poolt võresõlmest välja löödud hapniku aatomid moodustavad tsentreid, mille terminiliselt lagunemisel tekib luminesstsents. Viidi läbi ka MgO ja tuntud termoluminestsentsdosimeetri alusmaterjali LiF võrdlev uurimus. Vaatluse all olid defektide teke ja lagunemine mõlemas materjalis, uurimisel kasutati termoaktivatsiooniga kombineeritud luminestsentsi, neeldumise ja EPR meetodeid temperatuurivahemikus 5–800 K. Uurimuse põhitulemused on kokkuvõtlikult järgnevad:

1. Kiirete neutronite või raskete ionide poolt MgO kiiritamisel tekkivatest interstitsiaalidest osa lokaliseerub katioonvakantsi kõrval asuva molekulaarse iooni O_2^- kujul ($v_c O_2^-$ ehk H-tsenter). Selle osa suurus sõltub kiirituse liigist ning on neutronite korral ~50%.

2. Seda protsessi võib vaadelda kui võresõlmade vahelise hapniku haaramist V-tsentril (katioonvakantsi kõrval haaratud auk $v_c h$ pluss võimalik lähedalasuv lisandiioon) poolt. Sellele vastavalt leidub igale V-tsentrile vastav H-tsenter, mille konkreetsed omadused sõltuvad temaga geneetiliselt seotud V-tsentril.

3. H-tsentril terminiline lagunemine toimub ~700 K juures võresõlmade vahelise hapniku aatomi ning augu eraldumise teel. H-tsentril lagunemisel on jälgitav augu rekombinatsioonil tekkiv termostimuleeritud luminesstsents (TSL), mille intensiivsus on võrdeline tekkinud ja lagunenud H-tsentril arvuga. Luminesstsents tekib tsentril lagunemisel vabanenud augu ning interstitsiaali ning ühekordselt laetud anioonvakantsil (F^+ -tsenter ehk anioovakants + elektron)

rekombinatsioonil vabanenud augu rekombinatsioonil lisandiioonidele (sel temperatuuril põhiliselt Cr^{2+}) haaratud elektronidega.

4. Jälgitud termoluminestsentsi dosimeetriliste omaduste sobivuse uuring näitas, et kui meetodi selektiivsus on kõrge (γ -kiiritamisel H-tsentreid ei teki) ja doosikadu (fading) praktiliselt puudub (tsentri lagunemistemperatuur on kõrge), siis antud meetodi tundlikkus on personaaldosimeetria jaoks liiga madal: ta on rakendatav neutronite voogude $\geq 10^{16}$ n/cm² korral. Põhjuseks on asjaolu, et sel temperatuuril jälgitav soojuskiirguslik foon oluliselt kattub TL piigi kiirgusega (Cr^{3+} kiirgab 730 nm juures).

5. Berülliumiga legeritud MgO kristallides lokaliseeruvad augud Be^{2+} kõrvale, moodustades $[\text{Be}]^+$ tsentreid. Elektronide rekombinatsioonil nende aukudega tekib kõrvalasuva Beiooni poolt häiritud hapniku ionide kiirgus maksimumiga 6,2 eV ning poollaiusega $\sim 0,8$ eV. $[\text{Be}]^+$ tsepter laguneb termiliselt 195 K juures, vabastades augu.

6. Sünteesiti elavhõbesarnaste ($4s^2$) Ge^{2+} ionidega lisandatud MgO monokristallid. Nende ergastamisel on jälgitav intensiivne sinine luminesstsents (toatemperatuurilise elektronergastuse korral on luminesstsentsiriba maksimum 3,2 eV). Ergastusspektri mõõtmine näitas, et luminesstsents tekib Ge^{2+} $4s^2$ tüüpi ionide otsesel ergastamisel. Luminesstsents on jälgitav laias temperatuurivahemikus 4–650 K ning vastab $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ üleminekule vabas Ge^{2+} ioonis. Luminesstsentsi kõrge temperatuuriline stabiilsus teeb ta eriti sobivaks termoluminesstsentsi mõõtmiseks temperatuurini kuni 500 K.

7. LiF kristallide röntgenkiiritamisel 6 või 80 K juures tekivad nii anioonkui katioonergastuste lagunemisel stabiilsed anioonsed Frenkeli defektid (F-tsentrid ja H-interstitsiaalid). Leiti, et F- ja F'-tsentrid, autolokaliseeritud augud ja aniooninterstitsiaalid moodustavad ruumiliselt korreleeritud defektirühmi (tripletid $\text{F}'\text{-H-V}_k$ ja F-I-V_k), mis lagunevad termiliselt 7–16 K juures. Tripletisestest defektide tunnel-ümberlaadumisega kaasneb luminesstsents 3,4 eV ($\text{F} \rightarrow \text{V}_k$), 5,4 eV ($\text{F}' \rightarrow \text{V}_k$), ja 3 eV ($\text{F} \rightarrow \text{H}$) juures. TSL piirkonnas 7–16 K lahutati komponentideks, mis on kirjeldatavad 1. järku kineetika, aktivatsioonienergia E_a ja sagedusfaktoriga p_0 .

8. LiF 420–450 K TSL-piike on kaua ja laialdaselt kasutatud personaalgammadosimeetrias. Peale nende dosimeetriliste piikide leiti 300 K kiiritatud LiF-s kõrgtemperatuurilisi piike piirkonnas 600–750 K. Nende piikide intensiivsus on eriti suur eelnevalt 0,8–2,4 GeV energiaga Kr, Au ja U ioonidega kiiritatud kristallides. Sellised ioonid põhjustavad piki trekki suurt elektronergastuste tihedust. Intensiivseima piigi maksimum asub 725 K ning vastab 1. järku protsessile parameetritega $E_a = 2,495$ eV ning $p_0 = 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Anomaalselt kõrget p_0 väärtust tõlgendatakse kui F-tsentri kiire hüppelise migratsiooni ning F-tsentri elektroni ning mingi Mg lisandiga defektile lokaliseeritud augu tunnelrekombinatsiooni tulemust. Mg ionide olemasolu näitab tüüpiline $\sim 4,4$ eV nanomõõtmeliste Mg-kolloidi osakeste (sulamistapp ~ 950 K) neeldumisriba kõigis kiiritatud ja üle 700 K kuumutatud LiF kristallides.

Tahktsentreeritud MgO ja LiF kristallide kiiritusnähtuste võrdlev uurimine kinnitas, et MgO kiirituskindlus on oluliselt kõrgem kui LiF-l. Üks selle erinevuse põhjustest on ilmne – Frenkeli defektide (FD) tekitamise energia MgO-s on keelutsooni laiusest suurem ($E_{FD} > E_g$), kuna aga LiF korral kehtib võrratus $E_{FD} < E_g$ isegi vedela He temperatuuril. Seega täiesti relakseerunud juhtivuselektronide ja valentstsooni aukude rekombinatsioon MgO täiuslikus kristallvõres defekte ei tekitata. Lisaks sellele on stabiilsete paarsete FD tekitamise efektiivsus MgO-s ja LiF-s erinev. Selle põhjustab suur erinevus LiF ja MgO sulamistemperatuuride (1120 ja 3200 K, vastavalt) ning seega nende Tammanni temperatuuride ($\approx 0,5T_{sulam}$), mis määravad materjali efektiivse paakumise algust, vahel. Tammanni temperatuur (1600 ja 560 K, vastavalt, MgO ja LiF jaoks) määrab tahketes kehaes ioonide võimet liikuda mööda kristallvõret ning tekitada uusi defekte (või parandada vanu).

LiF-s temperatuuril $T = 300 \text{ K} = 0,27T_{sulam}$ tekitatud H-interstitsiaal võib kergesti eemalduda samasse paari kuuluvast F-tsentrist ning lokaliseeruda kiirituseelset defektile. TSL piigid temperatuuril $T < 560 \text{ K}$ on seotud elektron- auk-protsessidega, samas kui 620 ja 720 K piigid tekivad tingimustes, kus F-tsentrid on mobiilsed ning uute defektide teke on võimalik. MgO-s on olukord erinev. LiF jaoks toatemperatuuril iseloomulikud tingimused ($0,27T_{sulam}$) realiseeruvad MgO jaoks alles 750 K juures, mil hapniku interstitsiaal muutub liikuvaks ning lahkub varem H-tsentrisse kuulunud katioonvakantsi kõrval lokaliseerunud august. Väga puhtais ning struktuuriliselt täiuslikes MgO monokristallides on stabiilsete FD tekitamise efektiivsus väike, mistõttu interstitsiaal-vakantsprotsesside kasutamine kiirete neutronite personaal-dosimeetrias on vähe tõenäoline.

Legeeritud LiF kristallid, kus TSL piike 450–500 K juures põhjustab elektron-aukmehhanism ning 600–800 K kõrgtemperatuurset piike sootuks erinev interstitsiaal-vakantsmehhanism, on sobivamad kiirete neutronite selektiivseks detekteerimiseks. Antud hetkel ei ole kahtlust, et kiired neutronid ja ioonid tekitavad LiF-s nii anioon- kui katioondefekte. Kuid gamma-foonil kiirete neutronite kiiritusdoosi määramise võimaluse analüüs on käesoleval hetkel oma lõpuleviimisest veel kaugel.

Investigation of the electron-hole and interstitial-vacancy processes in MgO and LiF single crystals using thermoactivation spectroscopy methods

SUMMARY

The complex study of the creation and thermal annealing of defects in nominally pure and doped with certain impurities single crystals of MgO and LiF have been performed using luminescent, absorption and EPR versions of thermoactivation spectroscopy in a wide temperature region of 5–800 K. The following main results have been obtained.

1. Anion interstitials formed by the irradiation of MgO with fast neutron or heavy ions are partly localized in a form of an O_2^- molecular ion nearby a cation vacancy (H centres). The number of such centers depends on the type of irradiation. In a neutron-irradiated MgO crystal, H centres form a half of all anion interstitials.

2. The formation of an H centre can be considered as a trapping of an interstitial oxygen ion by a V centre. The detailed properties of H centres depend on the type of a V centre (the hole localized either nearby a single vacancy or near v_c and an additional neighbour cation or anion impurity ion).

3. Thermal destruction of H centers occurs at 700 K via the decay of O_2^- ion resulting in the release of an interstitial oxygen atom and a hole from the remaining V centre. The destruction of H centres is accompanied by the peak of a hole thermally stimulated luminescence. The luminescence (Cr^{3+} emission) arises at the recombination of the holes released either at the decay of a V centre or at the recombination of an interstitial oxygen atom with an F^+ centre (an anion vacancy + an electron) with the electrons still localized at impurity chromium ions.

4. The possibility of usage of the TSL peak for the selective detection of fast neutrons in mixed neutron-gamma fields has been analyzed. It turned out that this method has insufficient sensitivity due to a high background level at such high temperatures and the used spectral region (red emission is typical of the used heating element as well). The method can be used at the fluence of fast neutrons above 10^{16} n/cm² that is relevant to the sensitivity of the F^+ centre detection by the EPR method.

5. In MgO crystals doped with Be^{2+} , the holes are trapped at oxygen ions next to Be^{2+} , thus forming $[Be]^+$ centres. The emission of oxygen ions disturbed by neighbour impurity ions arises due to the recombination of electrons with these Be-related hole-trapped centers. The emission band is peaked at 6.2 eV and a bandwidth is about 0.8 eV. The thermal destruction of $[hBe]^+$ centres causes the release of holes and the appearance of the TSL peak at 195 K.

6. In MgO single crystal doped with Ge^{2+} mercury-like ($4s^2$) ions, the intense blue emission (corresponds to $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ transition in a free Ge^{2+} ion) is

detected in a wide temperature region from 4 to 650 K (at 300 K the maximum is located at 3.2 eV). The process of direct excitation of Ge^{2+} ions at 4.7–6.7 eV has been revealed by measuring the excitation spectrum of Ge^{2+} luminescence at 8 K. High temperature stability of this luminescence is especially favourable for the detection of TSL peaks below 500 K.

7. In LiF single crystals X-irradiated at 6 or 80 K, stable anion FDs (F centres and H interstitials) are formed at the decay of both anion and cation electronic excitations. It is determined that F and F' centres, self-trapped holes and interstitial anions form the groups of spatially correlated defects (F'–H– V_K and F–I– V_K triplets) the thermal destruction of which occurs at 7–16 K. The tunnel recharging between defects in these triplets is accompanied by the emission at 3.4 eV (F→ V_K), 5.4 eV (F'→ V_K) and 3 eV (F→H). The TSL at 7–16 K can be decomposed into the components described by the first order kinetics, the activation energies E_a and frequency factors p_0 that characterize the TSL elementary peaks have been determined.

8. For a long time single LiF have been widely used in personal gamma-dosimetry using TSL at 420–550 K. Besides these dosimetric peaks high temperature TSL peaks at 600–750 K have been also detected in LiF irradiated at 300 K. The intensity of these peaks is especially high in the crystals previously irradiated with Kr, Au and U ions with the energy of 0.8–2.4 GeV that cause high density of electronic excitations along track axis. The highest peak with the maximum at 725 K corresponds to the first order recombination process with $E_a = 2.495$ eV and $p_0 = 5 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Anomalous high value of p_0 is interpreted as the manifestation of a rapid hopping diffusion of an F centre and tunnel recombination of an electron from this centre with a hole localized at some defect containing a magnesium impurity ion. The presence of nanosize magnesium colloids was detected by a typical absorption band (~4.4 eV) in all the investigated crystals preheated above 700 K. The melting point of nanosize Mg-colloids (~950 K) significantly exceeds the corresponding value for intrinsic Li-colloids.

A comparative investigation of radiation phenomena in *fcc* MgO and LiF crystals confirmed that the resistance against radiation in MgO is significantly higher than in LiF. One of the reasons of this difference is evident – the creation energy of a pair of FDs in MgO exceeds the energy gap ($E_{\text{FD}} > E_g$), while the inequality $E_{\text{FD}} < E_g$ is valid for LiF crystals even at liquid helium temperature. So, the recombination of totally relaxed conduction electrons and valence holes does not cause the creation of FDs in a perfect lattice of MgO. In addition, the creation efficiency of the pairs of stable FDs is also rather different in MgO and LiF. To form a pair of stable defects, the distance between genetic-related defects should be sufficiently large. A sharp difference in the melting temperatures for LiF (1120 K) and MgO (3200 K) as well as in the Tammann

temperature ($\approx 0.5T_{\text{melt}}$) that determines the efficient sintering of the material should be taken into account. The Tammann temperature (1600 and 560 K for MgO and LiF, respectively) illustrates the possibility of ion movement along the crystal lattice and the beginning of the creation of novel defects (or repairing the lattice) in solids.

In LiF, an H interstitial formed by irradiation at $T = 300 \text{ K} = 0.27T_{\text{melt}}$ can easily move from F centre (defects belong to the same pair) and undergo localization at pre-irradiation defects. The TSL peaks at $T < 560 \text{ K}$ are connected with $e-h$ processes, while the peaks at 620 and 720 K arise under conditions when F centres are mobile and a thermal creation of novel defects is possible. In MgO, the situation is different. The conditions typical of LiF at 300 K ($0.27T_{\text{melt}}$) can be realized in MgO only at 750 K, when an oxygen interstitial formed during previous irradiation, becomes mobile and leaves the hole localized near a cation vacancy (being before a part of H centre). In highly pure and perfect MgO single crystals, the creation efficiency of FD is low and the use of i-v processes for the personal dosimetry of fast neutrons is unlikely.

In doped LiF crystals, the combination of $e-h$ processes causing TSL at 450–500 K with rather different i-v mechanism at 600–800 K is, in general, suitable for the selective detection of n_f . At present, there is no doubt, that n_f and swift ions create in LiF both anion and cation defects. However, the analysis of the possibility to detect the irradiation dose of n_f or swift ions on the gamma-background is far away from its final stage.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я хочу выразить искреннюю признательность людям, которые внесли свой вклад и сделали возможным написание данной работы.

Прежде всего благодарен моим научным руководителям: кандидату физ.-мат. наук Тийту Кярнеру и доктору физ.-мат. наук, профессору Александру Лущику, за их терпение, повседневную помощь и постоянную поддержку на всем протяжении совместной деятельности. Работа с ними была очень полезным опытом, который надолго останется в памяти.

Искренне благодарен академику АН Эстонии Чеславу Лущику за непрерывный интерес к работе и стимулирующие научные дискуссии. Особо хочу поблагодарить кандидата химических наук Ааарне Маарооса за предоставленные кристаллы и доктора физико-математических наук Лембита Пунга, за помощь при проведении ЭПР экспериментов.

Хочу выразить слова признательности бывшим и настоящим сотрудникам лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Тартуского университета: Ф. Савихину, В. Денксу, П. Либлику, В. Бабину, И. Кудрявцевой, Е. Васильченко, Э. Фельдбаху, С. Долгову, А. Котлову и другим за доброжелательность, готовность помочь и созданную рабочую обстановку.

Благодарен Эстонскому Научному Фонду (гранты 3867, 5027 и 7825).

Я также благодарен моей семье и друзьям за всестороннюю помощь и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S.W.S. McKeaver, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge University Press, 1985).
- [2] K.K. Shvarts, S.A. Grants, G.S. Mezhs, and M.M. Grube, *Thermoluminescent Dosimetry* (Zinatne, Riga, 1968).
- [3] A.I. Nepomnyaschikh, E.A. Radzhabov, and A.V. Erganov, *Colour Centres and Luminescence of LiF Crystals* (Nauka, Novosibirsk, 1984).
- [4] Ch. Lushchik, S. Dolgov, T. Kärner, H. Käämbre, A. Lushchik, and F. Savikhin. In: *Solid State detectors of Ionizing Radiation*, eds. V.S. Kortov, V.N. Shulgin, and A.Ju. Kuznetsov (Ekaterinburg: Ural State Techn. University, 1998), p.13-29.
- [5] V.S. Kortov and I.I. Milman, *Radiat. Prot. Dosim.* **65**, 179 (1996).
- [6] В.В. Кузьмин, Ч.Б. Лущик, Ф.А. Савихин, А.Д. Соколов, И.В. Яэк, *Атомная энергия* **22**, 482 (1967).
- [7] I. Jaek, F. Savikhin, and H. Käämbre, in *Proceedings of 4th Intern. Conf. Solid State Dosimetry* (Krakov, 1974) pp.565-580.
- [8] K. Maivogel, A.J. Boss, G. Hütt, and I. Jaek, in *Proceedings of 11th Intern. Conf. Solid State Dosimetry* (Budapest, 1995) pp. 36-39.
- [9] A.J. Gonzalez, *IAEA Bulletin* **2**, 2 (1994).
- [10] V.H. Ritz and F.H. Attix, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 166 (1973).
- [11] K. Becker, *Solid-State Dosimetry* (CRS Press, Cleveland, USA, 1973).
- [12] К.Ю. Пийр, Р.М. Лайверик, Э.С. Тийслер, Х.Ф. Кямбре, *Труды Инст. Физ. АН ЭССР* **43**, 211 (1975).
- [13] Ч.Б. Лущик и А.Ч. Лущик, “Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах,” М.: Наука, 1989, 263 с.
- [14] F. Stöber, *Z. Kristallogr.* **61**, 299 1925.
- [15] M.M. Abraham, C.T. Butler, and Y. Chen, *J. Chem. Phys.* **55**, 3752 1971.
- [16] А. Маароос, *Труды Инст. Физ. АН ЭССР*, **53**, 49 (1982)
- [17] Z.A. Rachko and J.A. Valbis, *Phys. Stat. Sol. B* **93**, 161 (1979).
- [18] Y. Chen, J.L. Kolopus, and W.A. Sibley, *Phys. Rev.* **186**, 865 (1969).
- [19] Y. Chen, J.L. Kolopus, and W.A. Sibley, *J. Lumin.* **1,2**, 633 (1970).
- [20] M. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **24**, 1027 (1968).
- [21] R. Gonzalez, Y. Chen, R.M. Sebek, G.P. Williams, Jr., R.T. Williams, and W. Gellermann, *Phys. Rev. B* **43**, 5228 (1991).
- [22] D.O. O'Connell, B. Henderson, and J.M. Bolton, *Sol. State Commun.* **38**, 283 (1981).
- [23] J.D. Bolton, B. Henderson, and D.O. O'Connell, *Sol. State Commun.* **38**, 287 (1981).
- [24] Y. Chen, M.M. Abraham, T.J. Turner, and C.M. Nelson, *Phil. Mag.* **32**, 99 (1975).
- [25] M. Okada, T. Kawakubo, T. Seiyama, and M. Nakagawa, *Phys. Stat. Sol. B* **144**, 903 (1987).
- [26] L.E. Halliburton and L.A. Kappers, *Solid State Commun.* **26**, 111 (1978).
- [27] T. Brudevoll, E.A. Kotomin, and N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 7731 (1996).
- [28] R.A. Evarestov, P.W.M. Jacobs, and A.V. Leko, *Phys. Rev. B* **54**, 8969 (1996)
- [29] E.A. Kotomin and A.I. Попов, *Nucl. Instr. and Meth. B* **141**, 1 (1998).
- [30] Т.Н. Кярнер, А.Ф. Малышева, А.А. Маароос, В.В. Мюрк, *ФТТ* **22**, 1178 (1980).

- [31] J.M. Luthra, A. Sathyamoorthy, and N.M. Gupta, *J. Lumin.* **15**, 395 (1977).
- [32] Н.Е. Лущик, *Труды Инст. Физ. Астрон. АН ЭССР* **7**, 134 (1958).
- [33] L.A. Kappers, R.L. Kroes, E.B. Hensley, *Phys. Rev. B* **1**, 4151, (1970).
- [34] К.А. Калдер, Т.Н. Кярнер, Ч.Б. Лущик, А.Ф. Малышева, Р.В. Миленина, *Труды Инст. Физ. АН ЭССР* **40**, 2313 (1976).
- [35] H. Gobrecht and D. Hofmann, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1759, (1966).
- [36] I.A. Tale, *Phys. Stat. Sol. A* **66**, 65 (1981).
- [37] К.А. Калдер, Т.Н. Кярнер, Ч.Б. Лущик, А.Ф. Малышева, Р.В. Миленина, *Журнал Прикл. Спектроск.* **25**, 639 (1976).
- [38] R.T. Williams and J.W. Williams, *Phys. Rev. B* **20**, 1687 (1979).
- [39] E. Feldbach, Ch.B. Lushchik, and I. Kuusmann, *JETP Letters* **39**, 61 (1984).
- [40] A.L. Shluger, R.W. Grimes, C.A. Catlow, and N. Itoh, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8027 (1991).
- [41] D.M. Ramo, A.L. Shluger, J.L. Gavartin, and G. Bersuker. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155504 (2007).
- [42] M. Elango, J. Pruulmann, and A.P. Zhurakovski, *Phys. Stat. Solidi B* **115**, 399 (1983).
- [43] E. Feldbach, I. Kuusmann, and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **24/25**, 433 (1981).
- [44] V. Seeman, S. Reifman, T. Lehto, and Ü. Haldre, *Phys. Stat. Solidi B* **102**, 459 (1980).
- [45] R. González, M.A. Monge, J.E. Muñoz-Santiuste, R. Pareja, Y. Chen, E. Kotomin, M.M. Kukla, and A.I. Popov, *Phys. Rev. B* **59**, 4786 (1999).
- [46] E.A. Vasil'chenko, N.E. Lushchik, and Ch.B. Lushchik, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 167 (1970).
- [47] A.A. Makletsov, U.A. Ulmanis, and G.A. Schlihta, *Effective cross-sections for the atom displacement by electrons, neutrons and gamma-irradiation in knock-on processes* (Institute of Physics, Latvian Acad. Sci., Salaspils, 1984) *in Russian*.
- [48] A.E. Hughes, *Journal de Physique* **34**, C9-515 (1973).
- [49] *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, (eds.) E.-K. Koch, R. Haensel, and C. Kunz (Pergamon Vieweg, 1974).
- [50] D. Schoemaker, *Phys. Rev. B* **7**, 78 (1973).
- [51] D. Block and A. Wasiela, *Sol. State Commun.* **28**, 445 (1979).
- [52] E. Vasil'chenko, I. Kudryavtseva, A. Lushchik, Ch. Lushchik, and V. Nagirnyi, *Phys. Status Solidi C* **2**, 405 (2005).
- [53] Л. Пунг, *Труды Инст. Физики и Астрон. АН ЭССР* **34**, 164 (1966).
- [54] W. Känzig, *J. Phys. Chem. Solids* **17**, 80; 88 (1960).
- [55] K. Tanimura and N. Itoh, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 323 (1984).
- [56] M.L. Dakss and P.L. Mieser, *Phys. Rev.* **187**, 1053 (1969).
- [57] D.W. Cooke and J.F. Rhodes, *J. Appl. Phys.* **52**, 4244 (1981).
- [58] A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, and E. Vasil'chenko, *Nucl. Instr. and Meth. B* **250**, 330 (2006).
- [59] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik, M. Tajirov, and E. Vasil'chenko, *Phys. Stat. Solidi B* **114**, 103 (1982).
- [60] Ю.В. Колк, *Труды Инст. Физики АН ЭССР* **55**, 106 (1984).
- [61] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, *Radiat. Meas.* **33**, 557-560 (2001)
- [62] A.J.J. Bos (ed), *Radiat. Meas.* **43** (2008) – Special Issue: Proc. 15th Conf. Solid State Dosimetry (Delft, Netherlands, 2007).

- [63] K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin, C. Trautmann, K.-O. Voss, R. Neumann, and M. Lang, *Phys. Rev. B* **78**, 024120 (2008).
- [64] A. Lushchik, Ch. Lushchik, K. Schwartz, E. Vasil'chenko, R. Papaleo, V. Sorokin, A.E. Volkov, R. Neumann, and C. Trautmann, *Phys. Rev. B* **76**, 054114 (2007).
- [65] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, P. Liblik, Ch. Lushchik, A.I. Nepomnyashchikh, K. Schwartz, and E. Vasil'chenko, *Radiat. Meas.* **43**, 157 (2008).
- [66] E.A. Kotomin and A.I. Popov, in *Radiation Effects in Solids*, (eds) K.E. Sickafus, E.A. Kotomin, and B.P. Uberuaga, (Springer, Amsterdam, 2007), Chap. 7.

PUBLICATIONS

CURRICULUM VITAE (CV)

Общие данные

Имя и фамилия	Сергей Наконечный
Дата и место рождения	18 октября 1975 г. г. Силламяэ, Эстония
Гражданство	Российской Федерации
Семейное положение	женат, двое детей
Телефон	+372 5 149658
Электронная почта	sergei_n@ut.ee

Образование

1984–1992	Кохтла-Ярвская средняя школа N 14
1992–1997	Тартуский университет, 1997 B.Sc. (Science), физика
1997–2000	Тартуский университет, 2000 M.Sc. (Master of Science), физика
2000–2006, 2010–	Тартуский университет, докторантура, физика, физика твердого тела

Профессиональная работа

1997–1998, 2005–2006	инженер, Институт физики Тартуского университета
----------------------	--

Научная деятельность

Основная тема:	Термоактивационная спектроскопия и ЭПР широкошелевых кристаллов
Общее число научных публикаций:	14

ELULOOKIRJELDUS (CV)

Üldandmed

Ees ja perekonnanimi	Sergei Nakonetšnõi
Sünniaeg ja -koht	18.10.1975, Sillamäe, Eesti
Kodakondsus	Venemaa Föderatsioon
Perekonnaseis	Abielus, kaks last
Telefon	+372 51 49 658
E-post	serge_n@ut.ee

Haridus

1984 - 1992	Kohtla - Järve keskkool nr. 14
1992 – 1997	Tartu Ülikool, 1997, B.Sc. (Science) füüsikas
1997 - 2000	Tartu Ülikool, 2000, M.Sc. (Master of Science) füüsikas,
2000 – 2006, 2010–	Tartu Ülikool, doktoriõpe, füüsika, tahkestefüüsika

Teenistuskäik

1997–1998, 2005–2006	insener, Tartu Ülikooli Füüsika Instituut
----------------------	---

Teadustegevus

Peamine töösuund:	Dielektiliste kristallide termoaktivatsioon-spektroskoopia ja EPR
Publikatsioonid:	14 teaduslikku publikatsiooni

CURRICULUM VITAE (CV)

General data

Name and surname: Sergey Nakonechnyi
Date and place of birth: 18.10.1975, Sillamäe, Estonia
Citizenship: Russian
Marital status: Married, 2 children
Phone: +372 514 9658
e-mail: serge_n@ut.ee

Education

1984–1992 Kohtla-Järve High School 14
1992–1997 University of Tartu, 1997, B.Sc. (Science) in physics.
1997–2000 University of Tartu, 2000, M.Sc (Master of Science) in physics.
2000–2006, 2010– University of Tartu, PhD student in physics, solid state physics

Professional employment

1997–1998, 2005–2006 University of Tartu, Institute of Physics, engineer

Scientific work

Main Field of research: Thermoactivation spectroscopy and EPR of wide gap crystals
Publications: 14 scientific articles

DISSERTATIONES PHYSICAE UNIVERSITATIS TARTUENSIS

1. **Andrus Ausmees.** XUV-induced electron emission and electron-phonon interaction in alkali halides. Tartu, 1991.
2. **Heiki Sõnajalg.** Shaping and recalling of light pulses by optical elements based on spectral hole burning. Tartu, 1991.
3. **Sergei Savihhin.** Ultrafast dynamics of F-centers and bound excitons from picosecond spectroscopy data. Tartu, 1991.
4. **Ergo Nõmmiste.** Leelishalogeniidide röntgenelektronemissioon kiiritamisel footonitega energiaga 70–140 eV. Tartu, 1991.
5. **Margus Rätsep.** Spectral gratings and their relaxation in some low-temperature impurity-doped glasses and crystals. Tartu, 1991.
6. **Tõnu Pullerits.** Primary energy transfer in photosynthesis. Model calculations. Tartu, 1991.
7. **Olev Saks.** Attoampri diapsoonis voolude mõõtmise füüsikalised alused. Tartu, 1991.
8. **Andres Virro.** AlGaAsSb/GaSb heterostructure injection lasers. Tartu, 1991.
9. **Hans Korge.** Investigation of negative point discharge in pure nitrogen at atmospheric pressure. Tartu, 1992.
10. **Jüri Maksimov.** Nonlinear generation of laser VUV radiation for high-resolution spectroscopy. Tartu, 1992.
11. **Mark Aizengendler.** Photostimulated transformation of aggregate defects and spectral hole burning in a neutron-irradiated sapphire. Tartu, 1992.
12. **Hele Siimon.** Atomic layer molecular beam epitaxy of A^2B^6 compounds described on the basis of kinetic equations model. Tartu, 1992.
13. **Tõnu Reinot.** The kinetics of polariton luminescence, energy transfer and relaxation in anthracene. Tartu, 1992.
14. **Toomas Rõõm.** Paramagnetic H^{2-} and F^+ centers in CaO crystals: spectra, relaxation and recombination luminescence. Tallinn, 1993.
15. **Erko Jalviste.** Laser spectroscopy of some jet-cooled organic molecules. Tartu, 1993.
16. **Alvo Aabloo.** Studies of crystalline celluloses using potential energy calculations. Tartu, 1994.
17. **Peeter Paris.** Initiation of corona pulses. Tartu, 1994.
18. **Павел Рубин.** Локальные дефектные состояния в CuO_2 плоскостях высокотемпературных сверхпроводников. Тарту, 1994.
19. **Olavi Ollikainen.** Applications of persistent spectral hole burning in ultrafast optical neural networks, time-resolved spectroscopy and holographic interferometry. Tartu, 1996.
20. **Ülo Mets.** Methodological aspects of fluorescence correlation spectroscopy. Tartu, 1996.
21. **Mikhail Danilkin.** Interaction of intrinsic and impurity defects in CaS:Eu luminophors. Tartu, 1997.

22. **Ирина Кудрявцева.** Создание и стабилизация дефектов в кристаллах KBr, KCl, RbCl при облучении ВУФ-радиацией. Тарту, 1997.
23. **Andres Osvet.** Photochromic properties of radiation-induced defects in diamond. Tartu, 1998.
24. **Jüri Örd.** Classical and quantum aspects of geodesic multiplication. Tartu, 1998.
25. **Priit Sarv.** High resolution solid-state NMR studies of zeolites. Tartu, 1998.
26. **Сергей Долгов.** Электронные возбуждения и дефектообразование в некоторых оксидах металлов. Тарту, 1998.
27. **Kaupo Kukli.** Atomic layer deposition of artificially structured dielectric materials. Tartu, 1999.
28. **Ivo Heinmaa.** Nuclear resonance studies of local structure in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ compounds. Tartu, 1999.
29. **Aleksander Shelkan.** Hole states in CuO_2 planes of high temperature superconducting materials. Tartu, 1999.
30. **Dmitri Nevedrov.** Nonlinear effects in quantum lattices. Tartu, 1999.
31. **Rein Ruus.** Collapse of 3d (4f) orbitals in 2p (3d) excited configurations and its effect on the x-ray and electron spectra. Tartu, 1999.
32. **Valter Zazubovich.** Local relaxation in incommensurate and glassy solids studied by Spectral Hole Burning. Tartu, 1999.
33. **Indrek Reimand.** Picosecond dynamics of optical excitations in GaAs and other excitonic systems. Tartu, 2000.
34. **Vladimir Babin.** Spectroscopy of exciton states in some halide macro- and nanocrystals. Tartu, 2001.
35. **Toomas Plank.** Positive corona at combined DC and AC voltage. Tartu, 2001.
36. **Kristjan Leiger.** Pressure-induced effects in inhomogeneous spectra of doped solids. Tartu, 2002.
37. **Helle Kaasik.** Nonperturbative theory of multiphonon vibrational relaxation and nonradiative transitions. Tartu, 2002.
38. **Tõnu Laas.** Propagation of waves in curved spacetimes. Tartu, 2002.
39. **Rünno Lõhmus.** Application of novel hybrid methods in SPM studies of nanostructural materials. Tartu, 2002.
40. **Kaido Reivelt.** Optical implementation of propagation-invariant pulsed free-space wave fields. Tartu, 2003.
41. **Heiki Kasemägi.** The effect of nanoparticle additives on lithium-ion mobility in a polymer electrolyte. Tartu, 2003.
42. **Villu Repän.** Low current mode of negative corona. Tartu, 2004.
43. **Алексей Котлов.** Оксидионные диэлектрические кристаллы: зонная структура и электронные возбуждения. Тарту, 2004.
44. **Jaak Talts.** Continuous non-invasive blood pressure measurement: comparative and methodological studies of the differential servo-oscillometric method. Tartu, 2004.
45. **Margus Saal.** Studies of pre-big bang and braneworld cosmology. Tartu, 2004.

46. **Eduard Gerškevičš.** Dose to bone marrow and leukaemia risk in external beam radiotherapy of prostate cancer. Tartu, 2005.
47. **Sergey Shchemelyov.** Sum-frequency generation and multiphoton ionization in xenon under excitation by conical laser beams. Tartu, 2006.
48. **Valter Kiisk.** Optical investigation of metal-oxide thin films. Tartu, 2006.
49. **Jaan Aarik.** Atomic layer deposition of titanium, zirconium and hafnium dioxides: growth mechanisms and properties of thin films. Tartu, 2007.
50. **Astrid Rekker.** Colored-noise-controlled anomalous transport and phase transitions in complex systems. Tartu, 2007.
51. **Andres Punning.** Electromechanical characterization of ionic polymer-metal composite sensing actuators. Tartu, 2007.
52. **Indrek Jõgi.** Conduction mechanisms in thin atomic layer deposited films containing TiO₂. Tartu, 2007.
53. **Aleksei Krasnikov.** Luminescence and defects creation processes in lead tungstate crystals. Tartu, 2007.
54. **Küllike Rägo.** Superconducting properties of MgB₂ in a scenario with intra- and interband pairing channels. Tartu, 2008.
55. **Els Heinsalu.** Normal and anomalously slow diffusion under external fields. Tartu, 2008.
56. **Kuno Kooser.** Soft x-ray induced radiative and nonradiative core-hole decay processes in thin films and solids. Tartu, 2008.
57. **Vadim Boltrushko.** Theory of vibronic transitions with strong nonlinear vibronic interaction in solids. Tartu, 2008.
58. **Andi Hektor.** Neutrino Physics beyond the Standard Model. Tartu, 2008.
59. **Raavo Josepson.** Photoinduced field-assisted electron emission into gases. Tartu, 2008.
60. **Martti Pärs.** Study of spontaneous and photoinduced processes in molecular solids using high-resolution optical spectroscopy. Tartu, 2008.
61. **Kristjan Kannike.** Implications of neutrino masses. Tartu, 2008.
62. **Vigen Issahhanjan.** Hole and interstitial centres in radiation-resistant MgO single crystals. Tartu, 2008.
63. **Veera Krasnenko.** Computational modeling of fluorescent proteins. Tartu, 2008.
64. **Mait Müntel.** Detection of doubly charged higgs boson in the CMS detector. Tartu, 2008.
65. **Kalle Kepler.** Optimisation of patient doses and image quality in diagnostic radiology. Tartu, 2009.
66. **Jüri Raud.** Study of negative glow and positive column regions of capillary HF discharge. Tartu, 2009.
67. **Sven Lange.** Spectroscopic and phase-stabilisation properties of pure and rare-earth ions activated ZrO₂ and HfO₂. Tartu, 2010.
68. **Aarne Kasikov.** Optical characterization of inhomogeneous thin films. Tartu, 2010.

69. **Heli Valtna-Lukner.** Superluminally propagating localized optical pulses. Tartu, 2010.
70. **Artjom Vargunin.** Stochastic and deterministic features of ordering in the systems with a phase transition. Tartu, 2010.
71. **Hannes Liivat.** Probing new physics in e^+e^- annihilations into heavy particles via spin orientation effects. Tartu, 2010.
72. **Tanel Mullari.** On the second order relativistic deviation equation and its applications. Tartu, 2010.
73. **Aleksandr Lissovski.** Pulsed high-pressure discharge in argon: spectroscopic diagnostics, modeling and development. Tartu, 2010.
74. **Aile Tamm.** Atomic layer deposition of high-permittivity insulators from cyclopentadienyl-based precursors. Tartu, 2010.
75. **Janek Uin.** Electrical separation for generating standard aerosols in a wide particle size range. Tartu, 2011.
76. **Svetlana Ganina.** Hajusandmetega ülesanded kui üks võimalus füüsika-õppe efektiivsuse tõstmiseks. Tartu, 2011
77. **Joel Kuusk.** Measurement of top-of-canopy spectral reflectance of forests for developing vegetation radiative transfer models. Tartu, 2011.
78. **Raul Rammula.** Atomic layer deposition of HfO_2 – nucleation, growth and structure development of thin films. Tartu, 2011.