

# ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ДЕФЕКТОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

*В.А. Кобяков, В.Т. Грицына, Ю.Г. Казаринов, В.Н. Волокитин  
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
г. Харьков, Украина*

Проведены исследования термолюминесценции (ТЛ) монокристаллов шпинели  $MgAl_2O_4$  после УФ и рентгеновского облучения методом самосогласованного нагрева. Показано, что наблюдаемые максимумы ТЛ при температурах  $\sim 360$  и  $\sim 530$  К в УФ и зелёной областях спектра соответственно сложные и состоят из нескольких сильно перекрывающихся парциальных максимумов. С помощью метода самосогласованного нагрева удалось установить ориентировочное положение парциальных максимумов, входящих в состав максимумов при  $\sim 360$  и  $\sim 530$  К, а также определить порядок кинетики, энергии активации и частотные факторы для некоторых максимумов термовысвечивания.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнийалюминиевая шпинель – сложный оксид, имеющий кубическую решетку с Fd3m симметрией, содержащей 32 атома кислорода, которые образуют плотную упаковку в элементарной ячейке. В шпинельной структуре катионы занимают 16 из 32 октапустот и 8 из 64 тетрапустот в элементарной ячейке. Естественная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ) является нормальной, в которой ионы  $Mg^{2+}$  занимают тетрапозиции, а ионы  $Al^{3+}$  – октапозиции. Выращенные в лабораторных условиях кристаллы шпинели частично обращены, т.е. часть катионов  $Mg^{2+}$  занимают октапозиции и столько же катионов  $Al^{3+}$  – тетрапозиции. В результате частичной обращенности могут образовываться заряженные дефекты, именуемые в литературе дефектами антиструктуры, которые способны захватывать дырки –  $\ddot{Mg}_{oct}^{2+}$  или электроны –  $(Al_{tet}^{3+})^+$ .

Параметр обращенности, характеризующий количество дефектов антиструктуры, образовавшихся при выращивании, для стехиометрических кристаллов составляет 0.15...0.27 [1].

При облучении кристаллов  $MgAl_2O_4$  рентгеновскими квантами или УФ излучением происходит перезарядка дефектов, обуславливая свечение кристаллов в ультрафиолетовой, зеленой и красной областях спектра [2]. Наиболее интенсивная полоса в спектрах излучения облученных кристаллов находится в области 200...300 нм и связывается с рекомбинационной люминесценцией локализованных электронно-дырочных пар на дефектах антиструктуры [3]. Свечение в зеленой области спектра связывается с процессами, происходящими с участием ионов марганца, присутствующими в кристалле как неконтролируемая примесь. Эти полосы наблюдаются в экспериментах по изучению рентгенолюминесценции, фотовозбуждения вакуумным ультрафиолетом, а также термолюминесценции (ТЛ) после облучения кристаллов  $\gamma$ -квантами, рентгеновскими квантами или УФ-светом.

Из всех методов ТЛ отличается наибольшей чувствительностью к процессам рекомбинации. Термическое высвобождение носителей заряда из ловушек

при нагревании образца и исследования люминесценции на центрах рекомбинации дает ценную информацию как о самих центрах рекомбинации, так и о свойствах ловушек. Так, энергия активации дает сведения о глубине ловушек; порядок кинетики и частотный фактор – о механизме рекомбинационной люминесценции. Облучение образцов квантами с различной максимальной энергией (рентгеновское излучение, вакуумный ультрафиолет) при исследовании термолюминесцентных процессов может дать информацию о типах ловушек носителей заряда и их пространственном распределении. Представляет интерес определения кинетических характеристик процессов, отнесенных к рекомбинационной люминесценции на дефектах антиструктуры, и процессов свечения, обусловленных присутствием ионов марганца, максимумы ТЛ которых расположены в области 266 нм и 520 нм соответственно.

## 2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЛ

Интерпретация результатов, полученных по данным термовысвечивания (ТВ), значительно затруднена ввиду отсутствия аналитического решения конечного вида для кривой ТВ при линейном нагреве. Методы определения параметров ловушек, основанные на анализе формы кривой ТВ, как правило, предполагают введение приближений, которые могут приводить к значительным ошибкам (в случае неправильного предположения о порядке кинетики процесса), и применимы только к элементарным максимумам как в спектральном отношении, так и по температуре. Второй подход интерпретации результатов данных ТВ – это математическая подгонка формы кривой ТВ вариацией кинетических параметров. Однако подгонка не содержит физической сути процесса ТВ, хотя с высокой точностью может дать светосумму под кривой. Феноменологические параметры однозначно определяют кривую ТВ, однако кривая ТВ неоднозначно характеризует эти параметры.

В связи с вышесказанным, представляется важным количественное определение анализа феноменологических параметров, применяя видоизменён-

ный метод термовысвечивания [4], так называемый метод «самосогласованного» нагрева. При этом эксперимент состоит в подборе такого закона нагрева образца, чтобы интенсивность люминесценции оставалась на постоянном уровне (метод постоянного сигнала). Анализируя полученный закон изменения температуры, производится выбор реализуемого в эксперименте процесса (кинетика первого или второго порядка) и определяются параметры выбранной модели.

Известно, что при опустошении данного класса моноэнергетических ловушек кинетика часто становится более сложной, включая переход от процесса первого порядка к процессу второго порядка или наоборот. В таких случаях метод анализа кривых ТВ не обеспечивает выбора процесса кинетики и расчет основных параметров, тогда как метод постоянного сигнала [4] позволяет не только определить порядок кинетики и температурный диапазон его реализации, но и кинетические параметры. При этом соотношения, связывающие экспериментально измеренные величины (время  $t$  и температуру  $T$ ) с параметрами модели, получают в аналитическом виде, поэтому существенных приближений делать не приходится.

Рассмотрим основные соотношения метода постоянной люминесценции, ограничиваясь процессами перераспределения электронов между ловушками и их рекомбинацией на одном центре рекомбинации. В случае кинетики первого порядка, согласно [5], справедливы соотношения изменения концентрации электронов на ловушках

$$\frac{dn_j}{dt} = -\alpha_j \omega_{0j} \exp(-\varepsilon_j/kT) n_j, \quad (1)$$

и интенсивности люминесценции при этом процессе

$$J_j = q^* \gamma_j \omega_{0j} \exp(-\varepsilon_j/kT) n_j, \quad (2)$$

где  $n_j$  – концентрация электронов на ловушках  $j$  – го сорта;  $\omega_{0j}$  – частотный фактор;  $\varepsilon_j$  – энергия термической активации;  $\alpha_j$  – вероятность высвобождения электрона из ловушки;  $J_j$  – интенсивность рекомбинационной люминесценции;  $q^*$  – вероятность рекомбинации с излучением;  $\gamma_j$  – доля прорекомбинировавших электронов.

Для осуществления с какого-то момента режима постоянной интенсивности люминесценции, т.е.  $J_j = const$ . необходимо, чтобы

$$n_j = n_{j0} \exp(\varepsilon_j/kT), \quad (3)$$

где  $n_{j0}$  – начальная концентрация электронов на ловушках  $j$ -го типа. (Дальнейшие обозначения соответствуют обозначениям, приведенным в [5].)

Представим, что это осуществляется при режиме нагрева

$$\frac{dT}{dt} = f(T); \quad (4)$$

тогда, учитывая (1) и интегрируя, получим

$$\ln n_j = -\alpha_j \omega_{0j} \exp(-\varepsilon_j/kT) f(T) dT + C. \quad (5)$$

Но, согласно (3),

$$\ln n_j = \ln n_{j0} + \frac{\varepsilon_j}{kT}. \quad (6)$$

Приравнявая правые части (5), (6) и дифференцируя полученное равенство, получается дифференциальное уравнение для неизвестной функции  $f(T)$ , решением которого при начальных условиях  $t=t_0$ ,  $T=T_0$  является

$$t-t_0 = \frac{1}{\alpha_j \omega_{0j}} \exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT_0}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right). \quad (7)$$

Это выражение можно привести к виду:

$$\ln \frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)} = \ln \varepsilon_j - \ln(\alpha_j \omega_{0j}) + \varepsilon_j \frac{1}{kT}. \quad (8)$$

Уравнение (8) определяет прямую в координатах

$$\ln \frac{\beta}{kT^2} = f \frac{1}{kT} \quad (\text{где } \beta \text{ – скорость нагрева образца в}$$

каждый момент времени при самосогласованном нагреве), положение которой не зависит от величины  $T_0$ , при которой осуществляется переход к режиму  $J_i = const$ . Это признак процесса первого порядка.

В случае процесса второго порядка, согласно [5], основными соотношениями будут

$$\frac{dn_m}{dt} = -\frac{\sigma_0 \omega_{0m}}{\sigma_m v_m} (n_m)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{kT}\right), \quad (9)$$

$$J_m = -q^* \frac{dn_m}{dt}. \quad (10)$$

Расчеты, подобные проделанным, приводят к соотношению

$$t-t_0 = \frac{\sigma_m v_m}{n_{m0} \omega_{0m} \sigma_0} \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{kT_0}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_m}{kT}\right) + \frac{\varepsilon_m}{2kT_0} + \frac{\varepsilon_m}{2kT}, \quad (11)$$

которое также можно привести к линейному виду:

$$\ln \frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)} = \ln \frac{\varepsilon_m}{2} - \ln \frac{n_{m0} \omega_{0m} \sigma_0}{\sigma_m v_m} + \frac{\varepsilon_m}{2kT_0} + \frac{\varepsilon_m}{2kT}. \quad (12)$$

При выборе различной величины постоянной интенсивности люминесценции (различных  $T_0$  при  $t=t_0$ ) должно получиться семейство параллельных прямых, сдвинутых по оси ординат. Величины сдвигов определены третьим членом правой части соотношения (12), и это является признаком процесса второго порядка.

В работе [6] проведено математическое моделирование проверки применимости метода для решения кинетических уравнений, описывающих изменение во времени заполнений  $m$  сортов ловушек и сделан вывод, о применимости подхода и в этих случаях.

Таким образом, процедура определения кинетических характеристик термолюминесцентного максимума будет сводиться к следующим этапам:

- измерение спектра ТЛ при линейном нагреве со скоростью  $\beta$  (чтобы убедиться, что максимум ТЛ не содержит полос с другой длиной волны);
- определение интенсивности исследуемого максимума ТЛ на уровне  $J_1 = 0.1J_{\max}$  и  $J_2 = 0.2J_{\max}$ ;
- измерение зависимости  $T = f(t)$ , при выбранных  $t = t_0$  и  $T = T_0$ , определяющих постоянный уровень сигнала равный  $J_1 = 0.1J_{\max}$ , а затем равный  $J_2 = 0.2J_{\max}$ ;
- по полученным данным, после соответствующей обработки, строятся графики в координатах  $\ln \frac{\beta}{kT^2} = f \frac{J}{kT}$ ;
- непосредственно из графиков определяются порядок кинетики, энергия активации, а подставив

эти значения в соответствующее уравнение, вычисляется частотный фактор.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ОБЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦА

Метод постоянного сигнала, или самосогласованный нагрев, был реализован на установке (рис. 1), состоящей из нагревателя для образца, помещенного в свето- и теплоизолирующую камеру; зеркального конденсора, с помощью которого излучение образца транспортируется на входную щель монохроматора; а также дифракционного сканирующего монохроматора МСД-2, на выходную щель которого установлен фотоприемник типа ФЭУ-106.

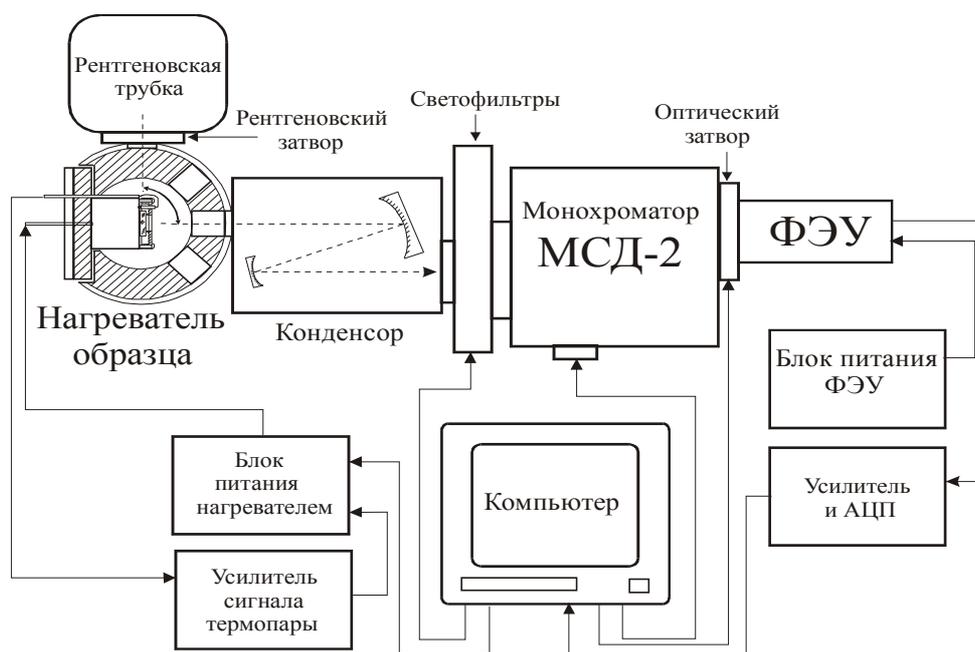


Рис. 1. Блок - схема установки по измерению ТЛ методом самосогласованного нагрева

Спектральный диапазон чувствительности фотоприемника 160...830 нм. Спектральная область монохроматора МСД-2 составляла 200...800 нм с линейной дисперсией равной 4,6 нм/мм. Установка управляется персональным компьютером, который осуществляет режимы работы: измерение спектров ТЛ, измерение спектров рентгенолюминесценции и проведение самосогласованного нагрева. Все режимы реализуются с помощью программ, которые автоматически проводят управление монохроматором, нагревателем, а также измерения в выбранном режиме с записью полученных результатов.

Измерение спектров ТЛ проводилось при скорости нагрева  $0.2 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  в спектральных диапазонах: при обзорных спектрах в области 200...800 нм; при детальных исследованиях в областях 200...350 нм и 460...600 нм при ширине щели равной 1 мм. Время прохода монохроматором детальных спектральных диапазонов составляло ~10 сек., обзорных – ~17 сек. Отклонение изменения температуры от линейного

закона составляло 0,2%. В режиме самосогласованного нагрева стабилизация интенсивности излучения образца при управлении температурой составляла ~2...3% (с учетом шума).

Для исследований ТЛ из булы монокрystalла  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , выращенного методом Вернейля, вырезались образцы размером  $7 \times 8$  и толщиной 0,5 мм. Образцы облучались рентгеновскими квантами на установке УРС-55М при напряжении на трубке БСВ-2Cu равном 40 кВ и токе трубки 10 мА на расстоянии 2,5 см от выходного окна трубки, а также УФ-светом. В качестве источника УФ-света использовалась охлаждаемая водой дейтериевая лампа типа ЛД(Д) мощностью 400 ВА, а образец охлаждался вентилятором. Облучение УФ-светом проводилось тоже на расстоянии 2,5 см от выходного окна лампы. Так как после облучения у кристалла наблюдается продолжительное послесвечение в исследуемых максимумах, образец после облучения выдерживался в темноте до тех пор, пока интенсивность

свечения становилась порядка чувствительности установки. Представленные результаты соответствуют продолжительности облучения 0,5 ч как для рентгеновских квантов, так и для УФ-света.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. ПАРАМЕТРЫ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ДЕФЕКТАХ АНТИСТРУКТУРЫ

Спектр излучения исследуемых образцов в спектральной области от 200 до 800 нм при темновысвечивании после облучения их рентгеновскими квантами и УФ-светом состоит из максимумов, расположенных в УФ, зеленой и красной областях (рис. 2).

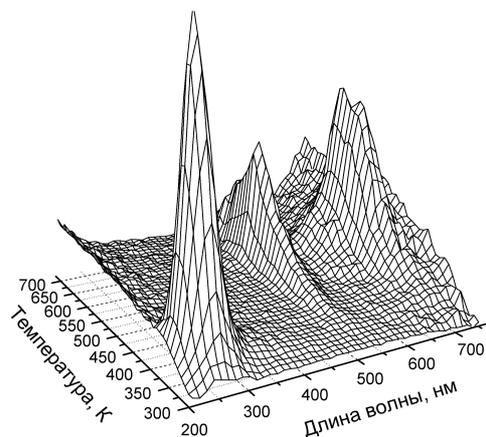


Рис. 2. Трехмерный спектр термолуминесценции кристалла  $MgAl_2O_4$ , облученного рентгеновскими квантами

Максимум свечения в УФ-области спектра в литературе связывают с рекомбинационной люминесценцией на дефектах антиструктуры. Детальное исследование спектрального состава в максимуме свечения показало, что он содержит две полосы свечения при 5,1 и 4,6 эВ после облучения УФ-светом и рентгеновскими квантами (рис. 3).

EMBED Origin50.Graph

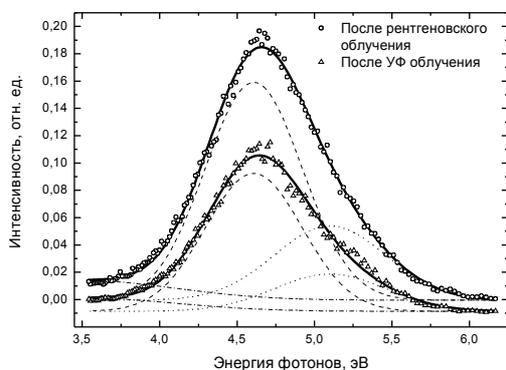


Рис. 3. Спектр термолуминесценции в максимумах термовысвечивания (360 K) после рентгеновского и (356 K) УФ-облучения

Соотношение интенсивности излучения в этих полосах составляет при облучении рентгеновскими

квантами 1:2,5, при облучении УФ-светом – 1:3,2. Определение кинетических характеристик максимума ТЛ в полосе 5,1 эВ затруднено из-за малой её интенсивности. Поэтому определялись параметры максимума ТЛ, расположенного при 4,6 эВ. Также предполагается, что вклад полосы с максимумом при 5,1 эВ будет мало влиять на результаты измерений ТВ при самосогласованном нагреве в максимуме полосы 4,6 эВ.

Кривые ТВ, измеренные на длине волны 266 нм, приведены на рис. 4.

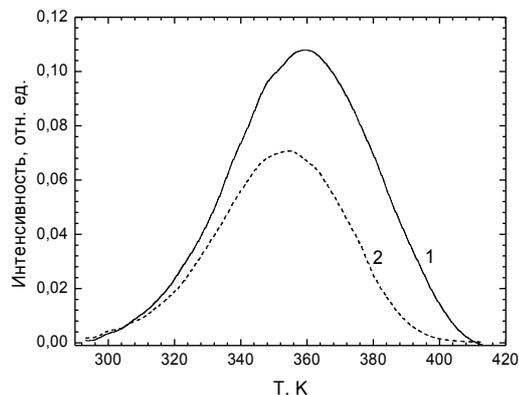


Рис. 4. Кривая ТВ кристалла  $MgAl_2O_4$  в максимуме свечения при 4,6 эВ после облучения 30 мин 1 – рентгеновскими квантами; 2 – УФ-светом

Температура максимумов после возбуждения рентгеновскими квантами и УФ-светом несколько различны, хотя спектральное положение в пределах ошибки эксперимента совпадает. Перед рассмотрением результатов, полученных методом постоянного сигнала, следует заметить, что, исходя из физических принципов метода, для максимума термовысвечивания, обусловленного одним центром рекомбинации и одним типом ловушек, график в координатах  $\ln \frac{\beta}{kT^2} = f \frac{J}{kT} \frac{1}{J}$  должен выглядеть как прямая линия, если процесс происходит по первому порядку кинетики.

Если процесс идёт по второму порядку кинетики, то высвечивание при  $J_1 = 0,1J_{max}$ ,  $J_2 = 0,2J_{max}$  и  $J_3 = 0,3J_{max}$  даст на графике три прямые, смещённые относительно друг друга на величину, которая определяется значением третьего члена правой части уравнения (12). В случае процесса, включающего как первый, так и второй порядок кинетики, на графике должны присутствовать, при  $J_1 = 0,1J_{max}$ , два линейных участка. Причём в ТВ при  $J_1 = 0,1J_{max}$ ,  $J_2 = 0,2J_{max}$  и  $J_3 = 0,3J_{max}$ , линейные участки, соответствующие второму порядку кинетики, должны быть смещены, а участки, соответствующие первому порядку, – укладываться на одну прямую. Если кривая ТВ состоит из нескольких перекрывающихся максимумов, то график в координатах  $\ln \frac{\beta}{kT^2} = f \frac{J}{kT} \frac{1}{J}$  для, например,  $J_1 = 0,1J_{max}$  будет представлять результирующую линейных участков, расположенных в разных температурных интервалах.

Результаты измерений методом постоянного сигнала при  $J_1 = 0,1J_{\max}$ ,  $J_2 = 0,2J_{\max}$  и  $J_3 = 0,3J_{\max}$  для образца  $MgAl_2O_4$  в максимуме свечения 4,6 эВ после облучения УФ-светом показаны на рис. 5.

Анализ графика позволяет заключить что:

а) процесс термовысвечивания проходит в начале по второму порядку кинетики, а затем переходит в первый;

б) структура области графика, соответствующая кинетике второго порядка, на основе изложенных выше рассуждений, указывает на не элементарность максимума термовысвечивания.

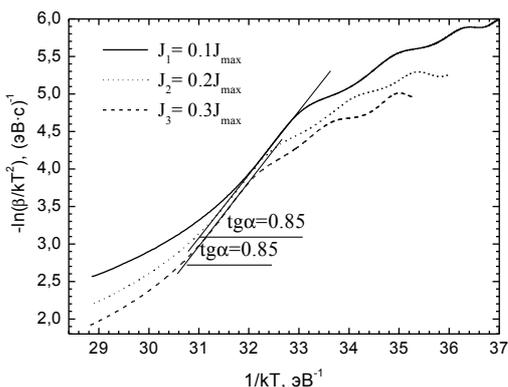


Рис. 5. График зависимости  $-\ln(\beta/kT^2)$  как функции от  $1/kT$ , полученный методом постоянного сигнала после облучения образца УФ-светом

Максимумы ТВ, дающие вклад в исследуемый максимум, логично определять по участкам графика, имеющим малые изменения ординаты. Из хода зависимости при различных значениях  $J_i$  можно определить наличие максимумов, которые сведены в табл. 1.

Таблица 1

Наличие максимумов

Номер максимума	$J_1 = 0,1J_{\max}$	$J_2 = 0,2J_{\max}$	$J_3 = 0,3J_{\max}$
1	319 К		
2	329 К	327 К	
3	345 К	338 К	332 К
4	(~360 К)	352 К	342 К

Видно, что положения максимумов в измерениях при различных значениях начального уровня сигнала коррелируют между собой. Некоторое смещение их обусловлено изменением скорости нагрева при разных значениях  $J_i$ . Отсутствие видимого излома для максимума ~360 К при измерении на уровне  $0,1J_{\max}$ , по всей вероятности, связано с тем, что интенсивности максимумов при 345 и 360 К имеют наибольшие значения по сравнению с остальными, что обуславливает высокую степень их перекрытия. Поэтому, при установленной начальной интенсивности  $0,1J_{\max}$  опустошение ловушек, обуславливающих максимум ТВ 345 К, непрерывно переходит к опустошению ловушек, обуславливающих максимум ТВ ~360 К. При измерениях на уровнях  $0,2J_{\max}$  и  $0,3J_{\max}$  предшествующие максимумы частично от-

жигаются и проявляются участки, соответствующие максимумам 352 и 342 К, которые с учетом сдвига в низкотемпературную область коррелируют с максимумом при ~360 К.

Исходя из вида кривой термовысвечивания (см. рис. 4) и анализа графика по высвечиванию при постоянном сигнале (см. рис. 5), можно предположить, что в области ~375 К также присутствует максимум. Строго говоря, установка значения постоянного сигнала, равного  $0,1J_{\max}$ ;  $0,2J_{\max}$  и  $0,3J_{\max}$ , справедливы только для основного максимума при ~360 К. Для остальных перекрывающихся максимумов, интенсивности которых меньше, эти значения завышены. Поэтому при опустошении ловушек с одной энергией активации происходит подмешивание носителей из другой ловушки с близким значением энергии активации. Это затрудняет точное определение энергии активации для каждой ловушки. Так в измерениях при  $J_i = 0,3J_{\max}$  линейный участок, который соответствует в измерениях при  $J_i = 0,1J_{\max}$  и  $0,2J_{\max}$  кинетике первого порядка, имеет тот же наклон, но смещен. Это смещение можно трактовать как переход ко второму порядку кинетики или как к подмешиванию носителей из ловушек, обуславливающих максимум, расположенный при более высокой температуре, интенсивность которого сравнима с установленным значением начального сигнала ( $J_i = 0,3J_{\max}$ ). Мы считаем, что в данном случае происходит подмешивание в рекомбинационное свечение носителей, высвободившихся из ловушек, обуславливающих максимум ~375 К, что приводит к смещению в область меньших температур (в результате увеличения скорости нагрева). На это указывает и величина смещения, которая должна быть одинакова для всех кривых.

Определенная энергия активации по первому порядку кинетики для основного максимума составляет 0,85 эВ. Эти данные согласуются с данными измерений термостимулированной проводимости, в которых была обнаружена высокая концентрация мелких электронных ловушек с термической глубиной ~0,9 эВ. Было предположено, что дефекты антиструктуры, например,  $(Al_{tet}^{3+})^+$  т.е.  $Al_{tet}^{3+}$  ион в тетраэдрической позиции является ответственным за эту электронную ловушку [7].

Кривая ТВ после рентгеновского облучения (см. рис. 4.) занимает большой температурный интервал, что указывает на большую эффективность заполнения ловушек. Возникает вопрос: происходит более эффективное заполнение уже определенных при УФ-облучении ловушек, или происходит заполнение и других, более глубоких, ловушек при рентгеновском облучении. В связи с этим представляет интерес установления корреляции в положениях возможных максимумов после рентгеновского и УФ-облучения.

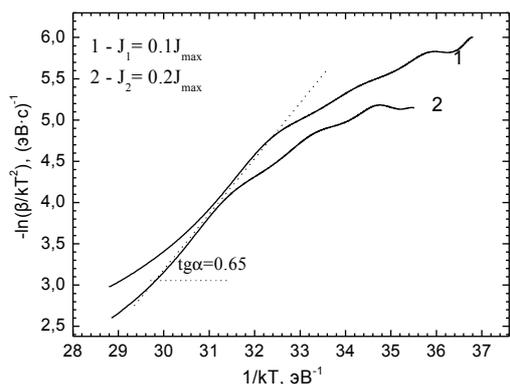


Рис. 6. График зависимости  $-\ln(\beta/kT^2)$  как функции от  $1/kT$ , полученной методом постоянного сигнала после облучения образца рентгеновскими квантами

Результаты измерений методом постоянного сигнала для того же образца, но после облучения рентгеновскими квантами показаны на рис. 6. Как можно видеть, ход зависимости очень похож на ранее рассмотренный.

В табл. 2 приведены положения определенных из эксперимента максимумов.

Таблица 2

Номер максимума	$J_1 = 0.1 J_{max}$	$J_2 = 0.2 J_{max}$
1	324 К	
2	337 К	335 К
3	350 К	345 К
4	(~365 К)	361 К
5	(~385 К)	(~385 К)

Принимая во внимание тот факт, что при увеличении степени заполнения ловушек максимум ТВ сдвигается в область высоких температур и сравнивая данные положений максимумов, полученные после рентгеновского и УФ-облучения (см. табл. 1 и 2), можно заключить, что имеется одинаковый набор перекрывающихся максимумов. При этом после облучения рентгеновскими квантами интенсивность низкотемпературных максимумов ТВ увеличивается незначительно в сравнении с максимумами в этой области, полученными после УФ-облучения (см. рис. 4).

Увеличение интенсивности происходит в основном максимуме, а особенно в максимуме при ~385 К. Как и в случае УФ-облучения, процесс ТВ идет сначала по второму порядку кинетики. Линейный участок в конце измерений указывает (как и в случае измерений после облучения УФ-светом) либо на второй порядок кинетики, либо на подмешивание носителей из ловушки, обуславливающей максимум термовысвечивания в области ~385 К. Однако величина смещения для второго порядка кинетики должна быть порядка наблюдаемой в начале процесса. Поэтому можно предположить, что процесс идет в этой области все же по первому порядку кинетики с энергией активации, равной 0,65 эВ.

Результаты показывают, что после УФ-облучения энергия активации, ответственная за люминесценцию в основном максимуме, больше, чем после

рентгеновского облучения. Этот неожиданный результат можно объяснить разным окружением и пространственным распределением однотипных ловушек, образующихся после УФ- и рентгеновского облучения. На это обстоятельство указывает и вычисленная из графиков величина частотного фактора, которая составляет  $5,3 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  после облучения УФ-светом и  $2,2 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  после облучения рентгеновскими квантами.

Таким образом, максимум ТВ в УФ-области спектра является не элементарным, а состоит из набора перекрывающихся максимумов, обусловленных наличием, по крайней мере, нескольких типов ловушек носителей заряда с различной энергией активации.

#### 4.2. ПАРАМЕТРЫ ТЛ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ МАРГАНЦА

Спектр ТВ в зеленой области спектра с максимумом при ~530 К содержит одну полосу свечения с максимумом при 518 нм. Эта полоса идентифицируется с рекомбинационной люминесценцией, проходящей с участием ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , входящих в кристаллическую решетку шпинели преимущественно в тетрапозиции. Ионы марганца являются основной неконтролируемой примесью при выращивании. Спектр этой полосы не зависел от применяемого нами типа облучения (рис. 7).

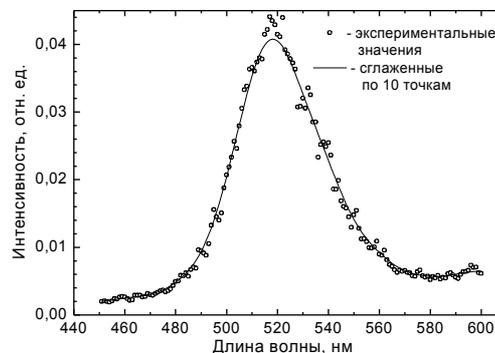


Рис. 7. Спектр ТЛ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в максимуме 530 К

Для определения кинетических характеристик максимума ТВ при 530К была измерена, как и в случае максимума в УФ-области спектра, ТЛ на длине волны 518 нм после облучения УФ-светом и рентгеновским излучением (рис. 8).

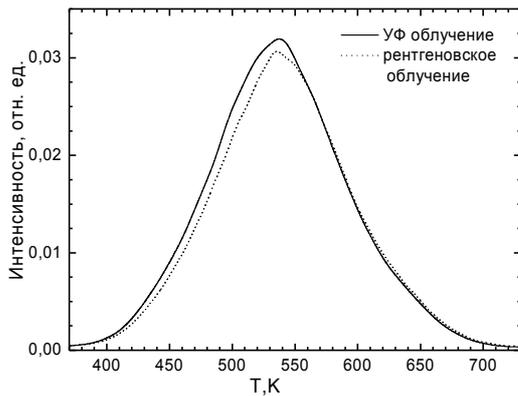


Рис. 8. Термолюминесценция кристалла  $MgAl_2O_4$  на длине волны 518 нм после УФ и рентгеновского облучения в течение 30 мин

Как видно из этого рисунка, интенсивность и ширина максимума термовысвечивания слабо зависят от типа облучения. Поэтому уровни постоянного сигнала для определения кинетических характеристик были одинаковы.

Результаты измерений методом постоянного сигнала представлены на рис. 9 и 10, из которых можно заключить, что процесс высвобождения носителей заряда из ловушек проходит по второму порядку кинетики как после облучения УФ-светом, так и после рентгеновского облучения.

Применяя вышеизложенную методику анализа хода кривых, был сделан вывод о неэлементарности максимума ТВ при 518 нм. Исследования показали, что в области температур 370...530К расположена группа сильно перекрывающихся максимумов, причем степень перекрытия зависит от типа облучения. Это связано с тем, что интенсивность ТЛ на восходящей ветви кривой ТВ различна, что обуславливает разное соотношение интенсивностей этой группы максимумов после облучения УФ-светом и рентгеновскими квантами. На это обстоятельство указывает и разное уменьшение скорости нагрева в этом температурном интервале при нагреве с разным начальным постоянным сигналом (см. рис. 9, 10).

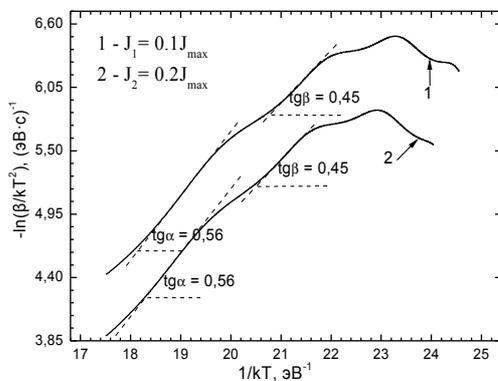


Рис. 9. График зависимости  $-\ln(\beta/kT^2)$  как функции от  $1/kT$ , полученных методом постоянного сигнала, после облучения образца УФ-светом

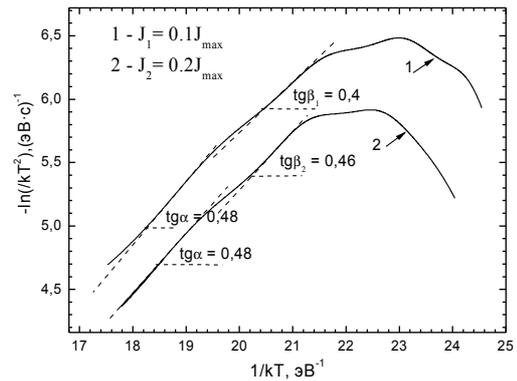


Рис. 10. График зависимости  $-\ln(\beta/kT^2)$  как функции от  $1/kT$ , полученных методом постоянного сигнала, после облучения образца рентгеновскими квантами

Так как установленные в эксперименте уровни постоянного сигнала соответствовали максимуму общей кривой ТВ, то для этой группы максимумов уровни получились завышены. Поэтому из графиков можно определить только ориентировочное положение максимумов в этом температурном интервале. Положения и количество максимумов во всем исследуемом температурном интервале для полосы люминесценции при 518 нм после облучения УФ-светом и рентгеновскими квантами показано в табл. 3.

Как видно из таблицы, положения максимумов, полученных методом постоянного сигнала при разных типах облучения, коррелируют между собой. Предположительное существование максимума при ~450 К связано с сильным уменьшением скорости нагрева при выходе сигнала на установленный уровень  $J_1 = 0,1J_{max}$ . По всей вероятности интенсивность этого максимума сравнима с установленным в эксперименте начальным уровнем сигнала. Это приводит к уменьшению скорости нагрева, необходимого для поддержания условия  $\frac{dn_i}{dt} = const.$

Таблица 3

Номер максимума	УФ облучение		Рентгеновское облучение	
	$J_1 = 0,1J_{max}$	$J_2 = 0,2J_{max}$	$J_1 = 0,1J_{max}$	$J_2 = 0,2J_{max}$
1	~450 К		~450 К	
2	478 К		480 К	
3	519 К	506 К	504 К	496 К
4	среднее	526 К	520 К	516 К
5	576 К	574 К	578 К	576 К

Указанием на существование максимума при ~640 К является, с одной стороны, изменение хода кривой графика в области высоких температур (см. рис. 9, 10), с другой, – вид кривой термовысвечивания в этой температурной области (см. рис. 8). Более интенсивные максимумы ТВ расположены при ~530 и ~580 К.

Как и в случае исследования ТЛ в УФ-области, кинетические параметры для максимума 518 нм зависят от типа облучения. Так, определенная в эксперименте энергия активации для максимума ~580 К после УФ-облучения составляет 1,12 эВ, после рентгеновского облучения – 0,96 эВ. Эти значения подтверждают предположение об изменении окружения ловушек заряда в сторону уменьшения их глубины.

Так как интервал между основными максимумами составляет в эксперименте ~50 К, на образце, облученном УФ-светом, удалось получить значение энергии активации для максимума ~530 К, которое составляет 0,9 эВ (см. рис. 9). При рентгеновском облучении интенсивность максимума при ~530 К меньше, чем при УФ-облучении (см. рис. 8) и сравнивается с интенсивностью максимума при ~580 К. Поэтому в эксперименте на кристаллах, облученных рентгеновскими квантами, ход линейного участка, ответственного за энергию активации, меняет наклон (см. рис. 10). Однако вычисленное среднее значение энергии активации составляет 0,92 эВ, что в пределах ошибки совпадает со значением, полученным в эксперименте по УФ-облучению.

Для вычисления значений эффективного частотного фактора по определенным из эксперимента энергиям активации необходимо воспользоваться уравнением (12), описывающим процесс второго порядка кинетики. В случае элементарного максимума термовысвечивания значение температуры  $T_0$ , входящее в уравнение, является температурой, при которой начинается измерение на уровне, например,  $J = 0,1J_{\max}$ . В случае неэлементарности максимума ТВ, как в рассматриваемом случае, выбор значения  $T_0$  для расчетов требует анализа. Если считать, что значение  $T_0$  соответствует температуре, при которой все исследуемые ловушки заполнены, то для максимумов ~530 и ~580 К начало ТВ соответствует этому условию. С другой стороны, до отжига максимума при ~500 К это условие тоже соблюдается. Поэтому мы вычислили значения эффективного частотного фактора при различных значениях  $T_0$ , удовлетворяющих условию заполненности ловушек, ответственных за максимумы ТВ при ~530 и ~580 К. Определенные значения эффективного частотного фактора для ловушек с энергией активации 1,12 и 0,9 эВ после УФ-облучения составляют  $\sim 3 \cdot 10^{11}$  и  $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  соответственно. У образцов, облученных рентгеновскими квантами, для ловушек с энергией активации 0,96 и 0,92 эВ значения эффективного фактора составляют  $\sim 5 \cdot 10^9$  и  $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования ТЛ стехиометрической магнийалюминиевой шпинели в УФ-и зеленой областях спектра, облученной различными типами излучения, показали, что эти максимумы не элементарны, а состоят из набора максимумов с разными значениями интенсивности. Используя метод постоянного сигнала, удалось получить области располо-

жения этих максимумов. Степень перекрытия полученных в экспериментах максимумов такова, что попытка частичным отжигом разделить их приводит только к смещению результирующего максимума в область высокотемпературного максимума [8].

Определено, что высвобождение носителей заряда из ловушек, ответственных за рекомбинационную люминесценцию в УФ-области спектра, проходит сначала по второму порядку кинетики, а затем по первому порядку. Высвобождение носителей заряда из ловушек, ответственных за свечение в зеленой области спектра, проходит только по второму порядку кинетики.

По всей вероятности, при рентгеновском облучении изменяется, по сравнению с УФ-облучением, окружение ловушек носителей заряда, что приводит к уменьшению энергии активации при высвобождении носителей зарядов.

Для некоторых максимумов ТВ в УФ и зеленой областях спектра определены энергии активации и частотные факторы.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и развития (США) для независимых государств бывшего СССР (CRDF), грант UE2 – 2226, Научно-технического центра в Украине (УНТЦ), грант №2058 и Министерства образования и науки Украины, проект №7-13-03.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grims. Structure of spinel // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, v. 82, N12, p. 79–92.
2. Ю.Г. Казаринов, В.Т. Грицына, В.А. Кобяков, К.Е. Сикафус. Люминесцентные свойства монокристаллов шпинели при воздействии ионизирующих излучений // *Вопросы атомной науки и техники.* 2002, №3. (81), с. 53–57.
3. А.А. Гайлитис, П.А. Кулис /В сб.: Уч. зап. Латв. Унив. 1974, т. 208: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, в. 2, с. 66–77.
4. А.А. Гайлитис, Я.Л. Янсонс, И.К. Витол. Новый метод исследования энергетического спектра электронных состояний в кристаллофосфорах // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1969, 33, №6, с. 977–979.
5. В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика люминесценции кристаллофосфоров.* М.: «Наука», 1966.
6. А.А. Гайлитис и И.К. Витол. Моделирование рекомбинационных явлений и научного эксперимента // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1971, т. 35, №7, с. 1301–1304.
7. G.S. White, R.V. Jones, J.H. Crawford, Jr., Optical spectra of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystals exposed to ionizing radiation // *J. Appl. Phys.* 1982, v. 53, p. 265–270.
8. A. Lorincz, M. Puma, F.J. James, J.H. Crawford, Jr. thermally stimulated processes involving defects in  $\gamma$ - and  $x$ -irradiated spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) // *J. Appl. Phys.* 1982, v. 53, p. 927–932.

## ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦІЯ ДЕФЕКТІВ СТЕХІОМЕТРИЧЕСКОЙ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ

*В.А. Кобяков, В.Т. Грицьона, Ю.Г. Казаринов, В.Н. Волокитин*

Проведено дослідження термолюмінесценції монокристалів шпінелі  $MgAl_2O_4$  після УФ та рентгенівського опромінення методом самоузгодженого нагріву. Показано, що максимуми ТЛ, що спостерігаються при температурах  $\sim 360$  и  $\sim 530$  К в УФ та зеленій областях спектру, відповідно, складні та складаються з декількох парціальних максимумів, що сильно перекриваються. За допомогою метода самоузгодженого нагріву вдалося установити приблизне положення парціальних максимумів, що входять до складу максимумів при  $\sim 360$  К та  $\sim 530$  К, а також визначити порядок кінетики, енергії активації та частотні фактори для деяких максимумів термовисвітлювання.

## TERMOLUMINESCENCE OF STOICHIOMETRIC MAGNESIUM-ALUMINIUM SPINEL DEFECTS

*V.A. Kobaykov, V.T. Gritsina, Y.G. Kazarinov, V.N. Volokitin*

The investigations of thermoluminescence of spinel single crystals  $MgAl_2O_4$  after UV- and X-ray irradiation was provided by using method of self consisting heating. It was shown, that observed maxima at temperatures of  $\sim 360$  and  $\sim 530$  K in UV- and green ranges of spectra, respectively, are complex and consist of several strongly overlapping partial maxima. By using method of self consisting heating we have revealed the approximate position of partial maxima, which are included in maxima of  $\sim 360$  and  $\sim 530$  K, and for some partial maxima there was obtained the order of kinetics, activation energies, and frequency factors.