

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

ISSN 1406–0647

ISBN 978–9949–19–795–8 (trükis)

ISBN 978–9949–19–796–5 (PDF)

Autoriõigus: Sergei Nakonetšnõi, 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 разделенных 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 $20 \times 20 \times 10$ 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).

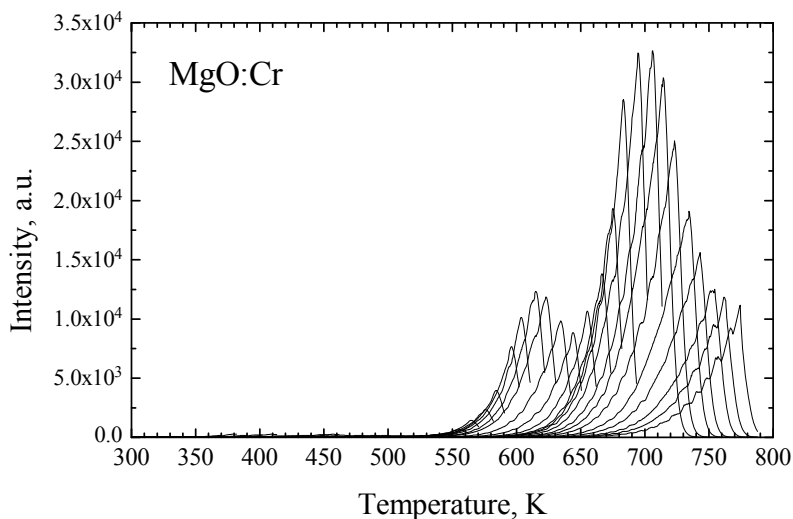


Рисунок 2.1. Фракционный спектр ТСЛ предварительно рентгенизованного кристалла MgO:Cr.

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.

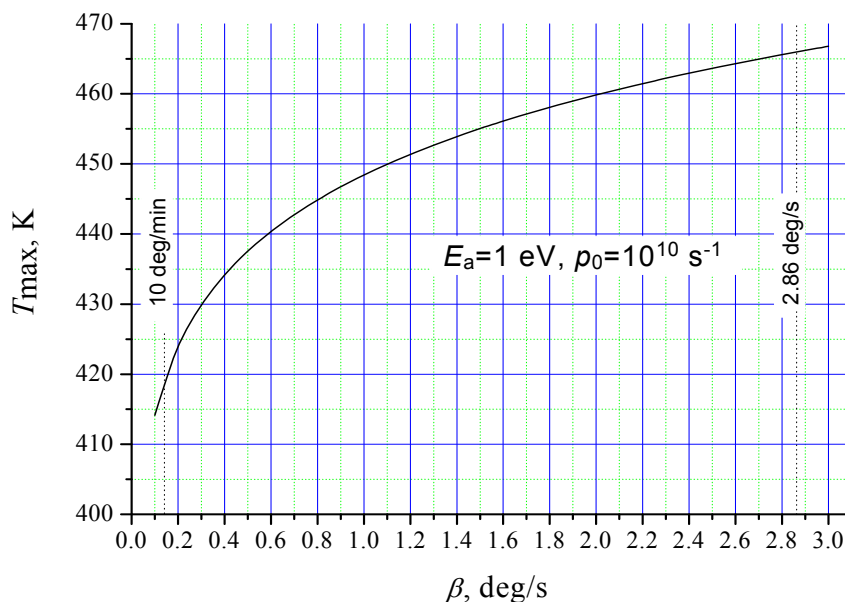


Рисунок 2.2. Зависимость максимумов пиков ТСЛ от скорости нагрева.

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 катодолюминисценции 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 анионозамещающими 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 $T > 400$ К; ультрафиолетовое свечение (5,2–5,7 эВ), возникающее при рекомбинации электронов с дырками, локализованными рядом с катионными вакансиями или примесными ионами; а также свечение ~ 2.9 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 $E_a = 1,19$ эВ и предэкспоненциальный множитель $p_0 \sim 10^{10} \text{ c}^{-1}$. 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 GeO_2 . Концентрация GeO_2 в начальной смеси варьировалась от 0,017 до 0,5 молярных %. Метод выращивания подробно описан в [16]. В ходе охлаждения формировались кристаллы размерами до $15 \times 15 \times 10$ 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 $\sim 2,9$ 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.

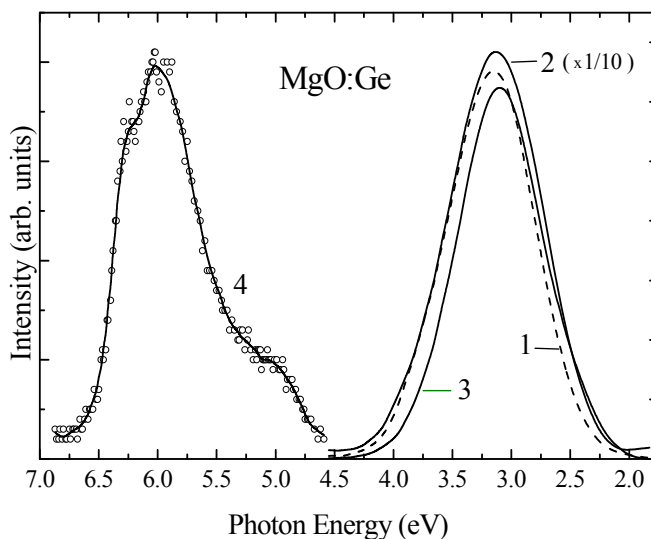


Рисунок 4.1. Спектры катодолуминесценции, измеренные при 295 К для монокристаллов $MgO:Ge$ с разным содержанием Ge^{2+} в исходной смеси (1 – 0,5 mol%, 2 – 0,05 mol%, 3 – 0,017 mol%). Спектр возбуждения для свечения 3 эВ (4) в монокристалле $MgO:Ge$ при 7,6 К.

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

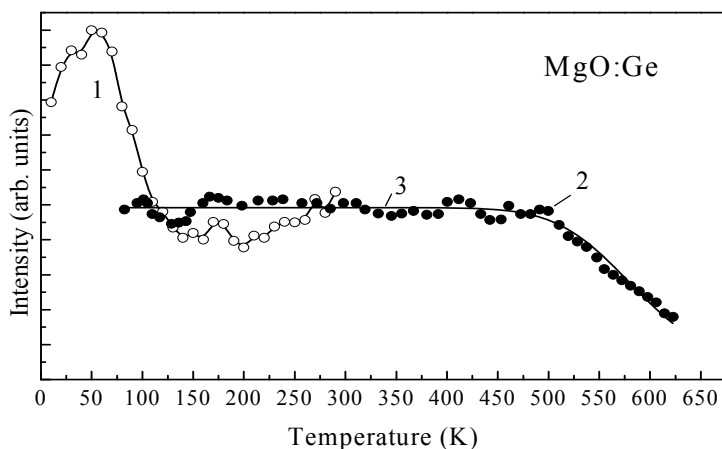


Рисунок 4.2. Температурная зависимость свечения Ge^{2+} -центров. 1 – катодо-, и 2 – рентгенолюминесценция, 3 – аппроксимация данных рентгенолюминесценции функцией Мотта.

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 междуузельного 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.

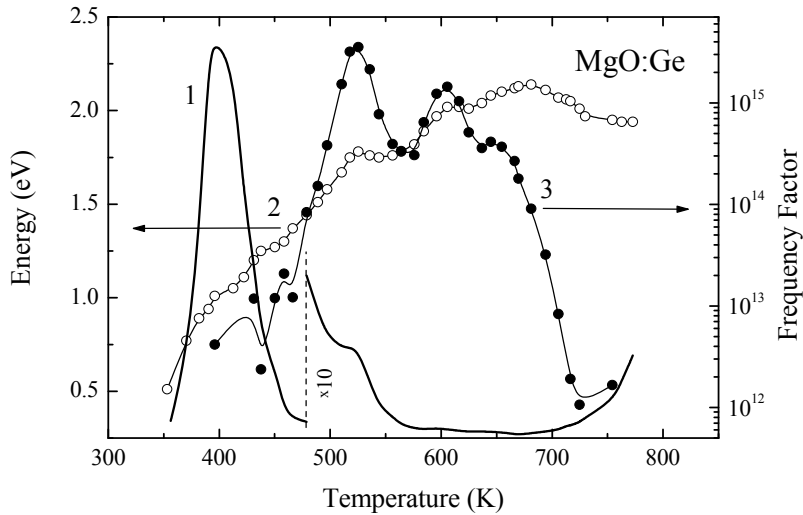


Рисунок 4.3. Высокотемпературная ТСЛ кристалла MgO:Ge (1); энергия активации (2) и частотный фактор (3) соответствующих релаксационных процессов, измеренные в осциллирующем температурном режиме.

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} с^{-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.

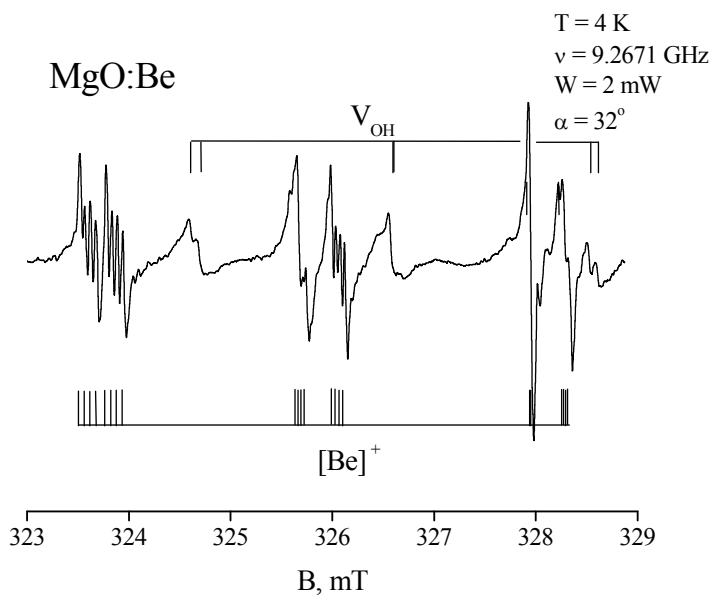


Рисунок 4.4. Спектр ЭПР $[Be]^+$ -центров при 4 К. Магнитное поле B – в плоскости $\{001\}$ и составляет угол 32° с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$. Кроме спектра $[Be]^+$ видны сильно насыщенные линии V_{OH} - центра.

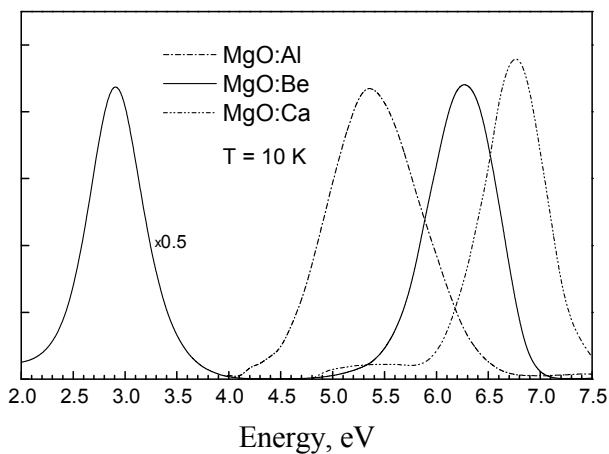


Рисунок 4.5. Спектры катодолуминесценции монокристаллов MgO:Be, MgO:Al и MgO:Ca при 10 К.

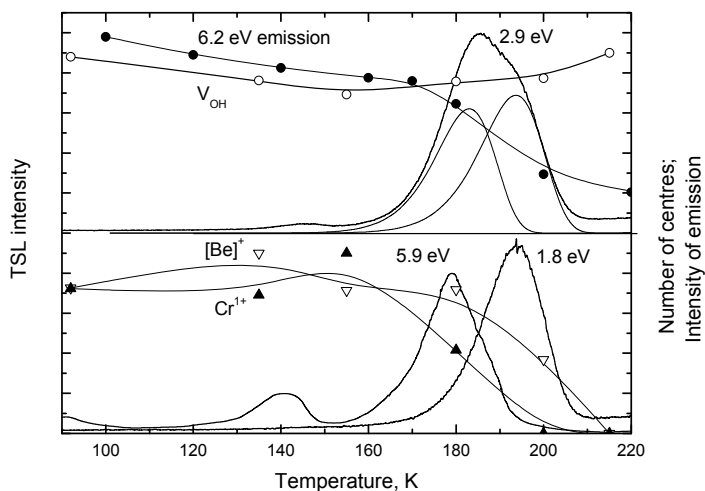


Рисунок 4.6. Температурная зависимость свечения 6,2 эВ, импульсные отжиги ЭПР-сигналов центров V_{OH} , Cr^{1+} и $[Be]^+$, а также кривые ТСЛ для свечений 2,9; 5,9 и 1,8 эВ в монокристалле $MgO:Be$, предварительно рентгенизованном при 80 К. $\beta = 10$ К/мин.

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

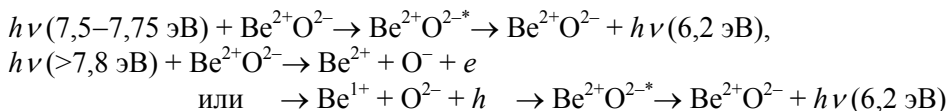
показывает, что это происходит благодаря тепловому освобождению дырок. ТСЛ в свечении 2,9 эВ содержит оба пика, при 180 и 195 К (на рис. 4.6 дано спектральное разложение ТСЛ в этой области температур). Разная природа двух последних пиков проявляется и в существенном различии для них параметров термоактивационных 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 теплого 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, $[Ca]^\cdot$), 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].

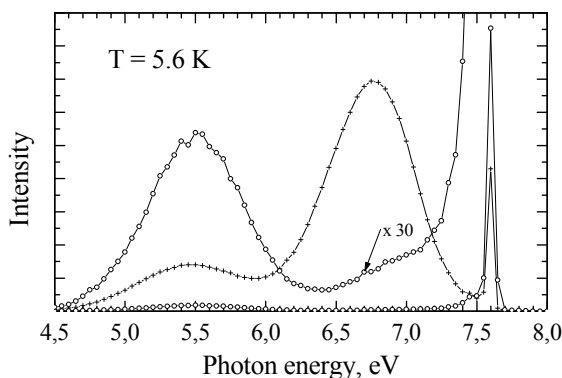


Рисунок 4.7. Катодоллюминесценция MgO (oo) и MgO:Ca (++) при 5,6 К.

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].

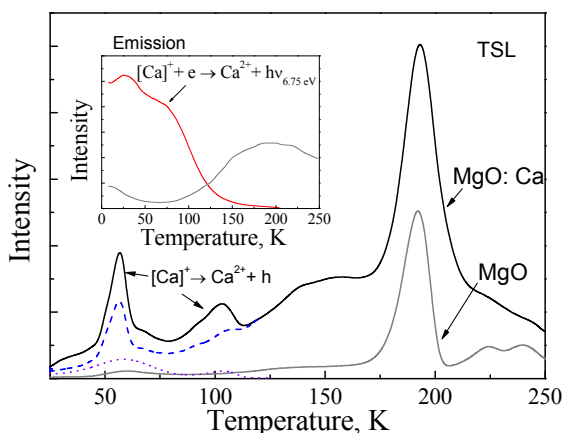


Рисунок 4.8. ТСЛ монокристаллов MgO (интегральный сигнал) и MgO:Ca (сплошная линия – интегральное свечение, штриховая линия – свечение 2,9 эВ, пунктирная – 5,4 эВ). На вставке – температурные зависимости для свечений 6,75 эВ (MgO:Ca) и 6,9 эВ (MgO).

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.

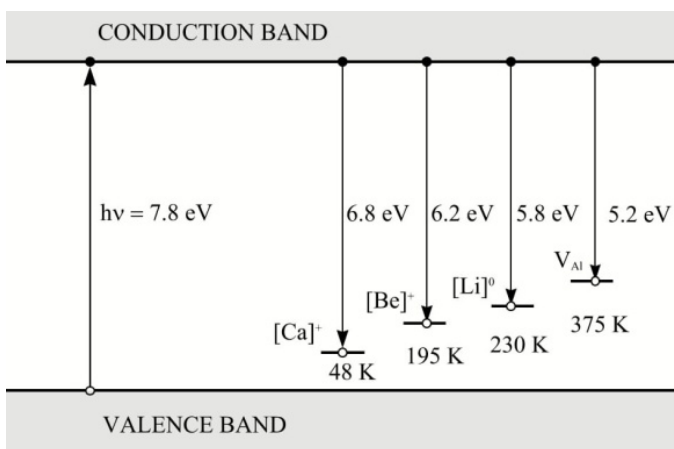


Рисунок. 4.9. Схематическая диаграмма энергетических уровней для различных дырочных центров в кристалле MgO, основанная на положении соответствующей полосы катодолуминесценции в кристалле. Указана также температура разрушения соответствующего центра.

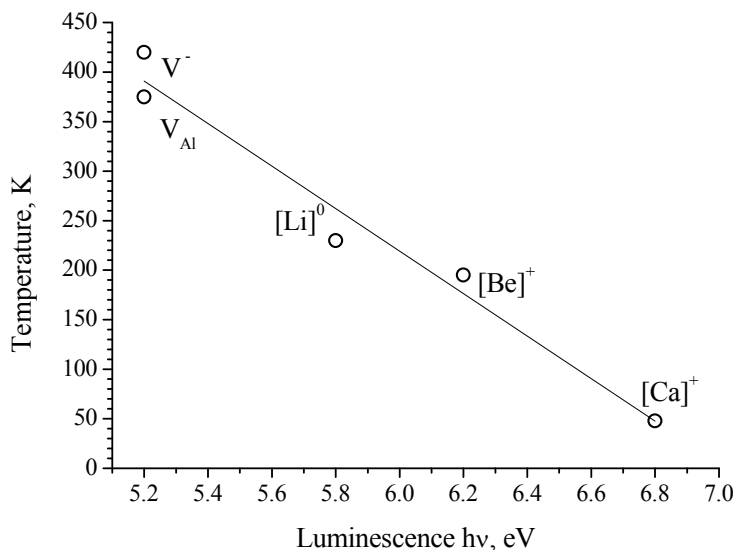


Рисунок 4.10. Зависимость между энергией пика рекомбинационной люминесценции и температурой термического разрушения дырочных центров в монокристаллах MgO.

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.

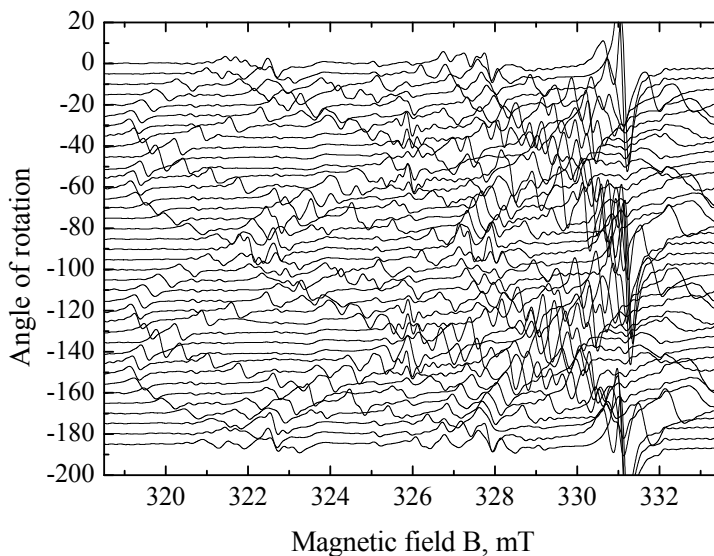


Рисунок 4.11. Спектры ЭПР H_I - и H_{II} -центров для кристалла MgO:Al, облученного нейтронами (флюенс 10^{17} н/см²). Спектры измерены при разном угле между магнитным полем и направлением $\langle 100 \rangle$. Температура измерений 77 К, мощность микроволнового поля 100 мВт.

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

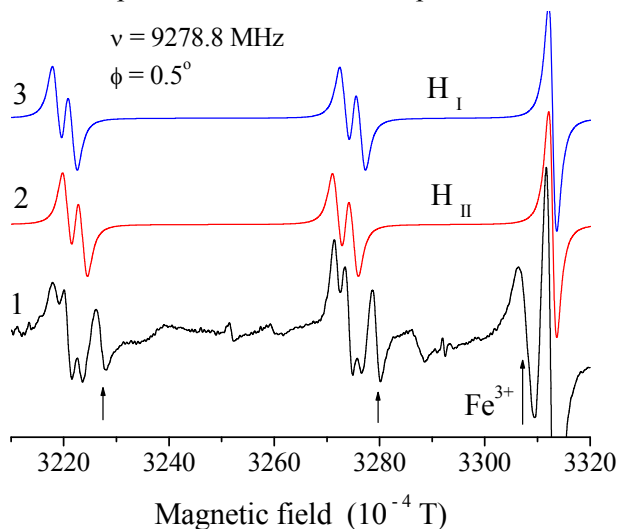


Рисунок 4.12. ЭПР спектры облученного нейтронами (10^{17} н/см²) монокристалла MgO:Al. 1 – экспериментальный спектр, 2, 3 – смоделированные спектры соответственно для H_I - и H_{II} -центров. Стрелками отмечены ЭПР-линии, видимые лишь при малых углах между магнитным полем и направлением $\langle 100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

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.

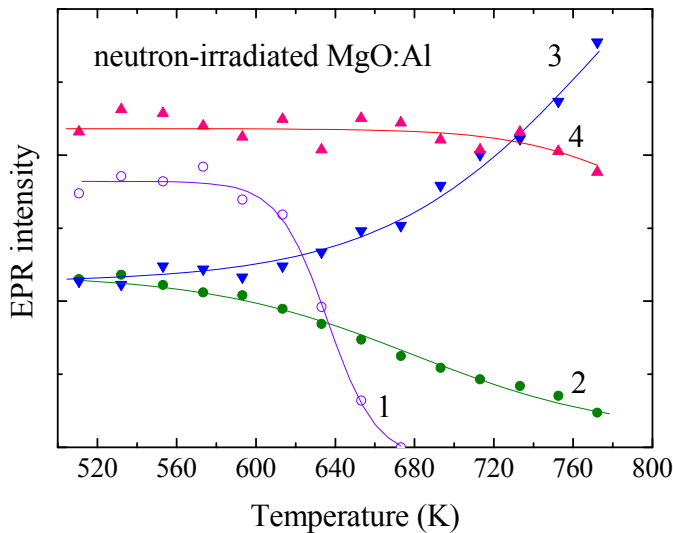


Рисунок 4.13. Импульсный отжиг ЭПР-сигнала Н- (1), F^+ - (2), Cr^{3+} - (3) и Fe^{3+} -центров (4) для облученного нейтронами монокристалла $MgO:Al$. Все спектры ЭПР измерены при 100 К.

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

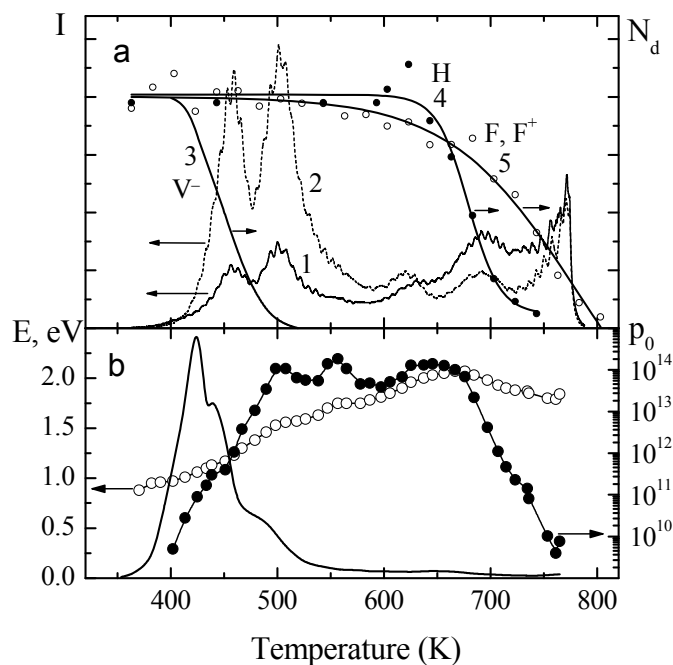


Рисунок 4.14. (а) ТСЛ нейтронно-облученного (10^{17} н/см²) MgO, измеренная в ходе первого (1) и второго (2) прогрева до 773 К. Контрольное X-облучение образца производилось перед каждым прогревом. Отжиг ЭПР-сигналов V⁻-центров (3) в рентгенизованном MgO и H-центров (4) в нейтронно-облученном MgO, а 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.

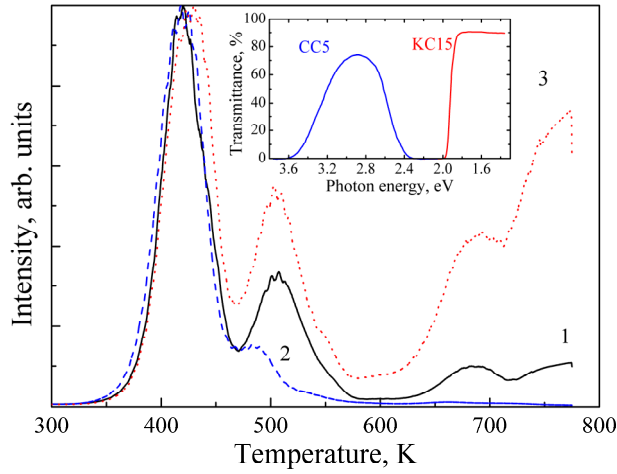
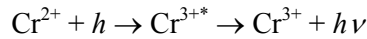


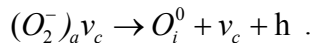
Рисунок 4.15. Кривые ТСЛ, измеренные для интегрального сигнала (1), через светофильтр СС-5 (2) или КС-15 (3) в номинально чистом монокристалле MgO, облученном нейтронами. На вставке указаны области пропускания фильтров.

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 $\beta = 2,86 \text{ К/с}$. Элементарные пики ТСЛ могут быть аппроксимированы с помощью кинетики первого порядка, соответствующие величины E_a и p_0 приведены в Таблице 4.1.

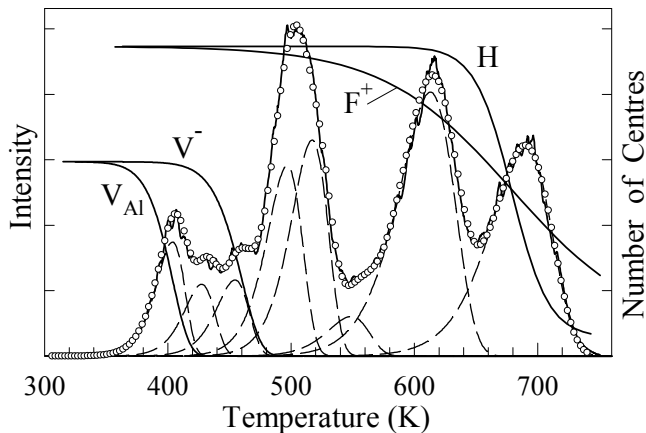


Рисунок 4.16. Кривая ТСЛ, измеренная с $\beta = 2,86 \text{ К/с}$ для кристалла MgO, облученного при 300 К ионами ^{238}U (2,5 ГэВ, 10^{12} ион/см² – сплошная линия). Штриховыми линиями указаны пики, полученные при разложении в кинетике 1-го порядка, сумма компонентов разложения указана символами (oo).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

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.

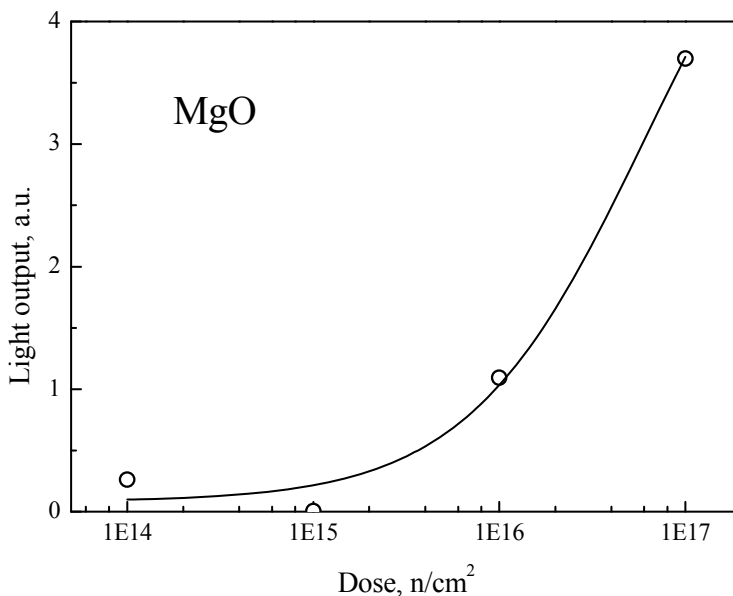


Рисунок 4.17. Зависимость светового выхода в пике ТСЛ при 700 К от флюенса нейтронов при облучении кристалла MgO.

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 двухгалоидные 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 фосфоресценции не менее чем на три порядка, затем сигнал стабилизировался и измерялись спектры фосфоресценции (см. [VII]). В туннельной фосфоресценции 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).

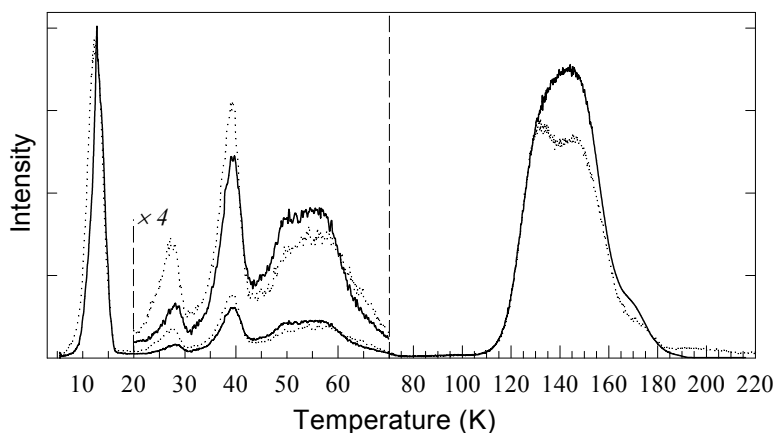


Рисунок 4.18. Кривые ТСЛ (для свечения 3,4 эВ) измеренные для кристаллов LiF-1 (сплошная линия) и LiF-3 (пунктирная линия), предварительно облученных электронным пучком (30 кэВ, 10 нА мм⁻²) при 6 К. Скорость нагрева кристалла $\beta = 10 \text{ К мин}^{-1}$

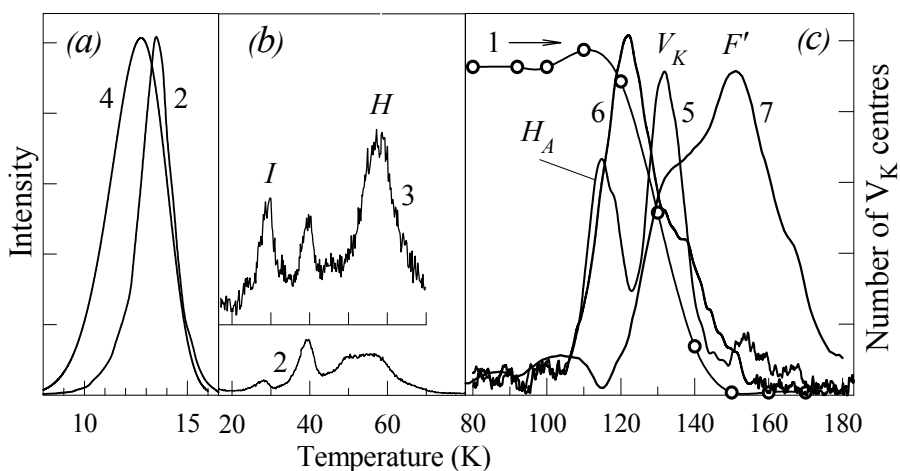


Рисунок 4.19. Отжиг ЭПР сигнала V_K -центров (кривая 1) в LiF, рентгенизованном при 77 К. Кривые ТСЛ для свечения 3,4 эВ (2), 4,6 эВ (3), 5,4 эВ (4) или интегрального сигнала (5-7), измеренные со скоростью $\beta = 10 \text{ К мин}^{-1}$ для кристаллов LiF-2, предварительно облученных фотонами 13,8 эВ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

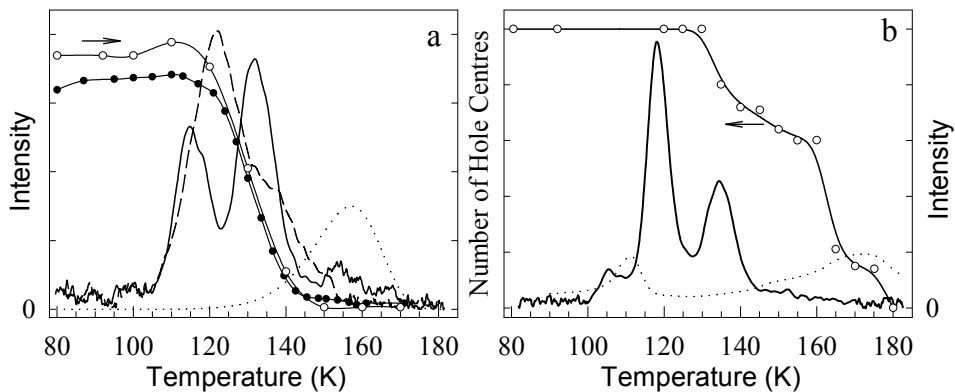


Рисунок 4.20. Термоактивационные характеристики LiF-1 (a) и LiF-3 (b) при скорости нагрева $\beta = 5$ К/мин. Кривые ТСЛ (интегральный сигнал) измерены для кристалла, облученного при 8 К фотонами 13,8 эВ ((a) – сплошная кривая) или 17 эВ (штриховая (a) и сплошная кривые (b)). Отжиг оптического поглощения 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 локализируются 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.

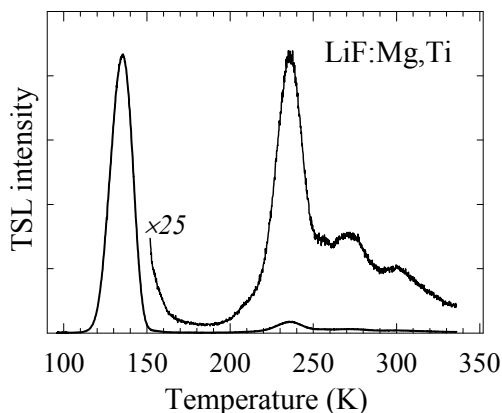


Рисунок 4.21. Кривая ТСЛ для свечения 3 эВ (сложных примесных центров, используемых для дозиметрических задач), измеренная для кристалла LiF:Mg,Ti, облученного электронами 5 кэВ при 6 К. $\beta = 10$ К мин⁻¹.

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.

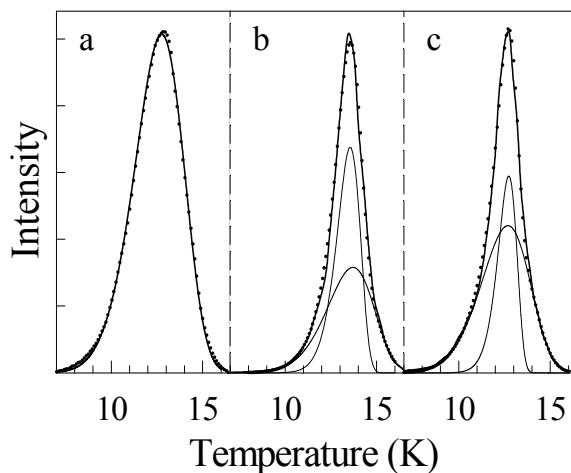


Рисунок 4.22. Кривые ТСЛ для свечения 5,4 эВ (а) и 3,4 эВ (b-d), измеренные для кристаллов LiF-1 (а, b, d) и LiF-3 (с), предварительно облученных электронами 30 кэВ при 6 К. Экспериментальные кривые (пунктирные линии), компоненты разложения по кинетике первого порядка (тонкие сплошные линии). Скорость 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.

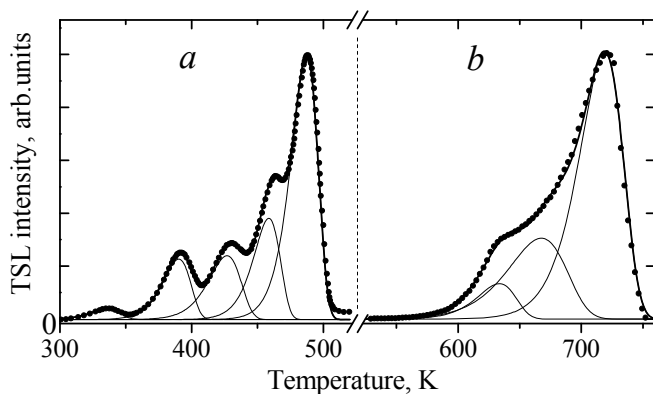


Рисунок 4.23. Кривые ТСЛ (1,7–3,5 эВ) для облученных при 300 К LiF:Ti,Mg (часть (a) – доза γ -радиации 1,5 мГр [n]) и LiF-3 (часть (b) – ^{197}Au , 5 МэВ, 10^{14} ион/см 2). Экспериментальные кривые (•••), компоненты разложения по кинетике первого порядка (тонкие линии) и сумма этих компонентов (толстые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

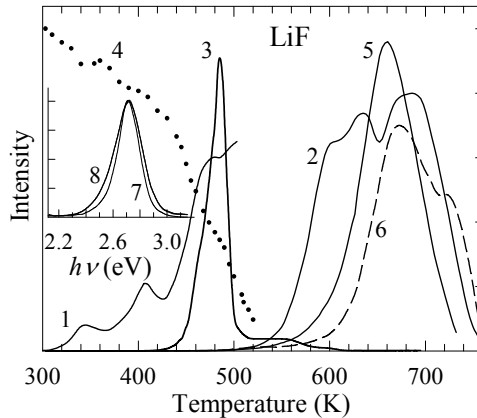


Рисунок 4.24. Кривые ТСЛ (1,7–3,5 эВ) для кристаллов LiF:Ti,Mg, облученных при 300 К α -частицами (1, 2) или 5 кэВ электронами (3). Отжиг стимулированной фотонами 2,75 эВ люминесценции F₂-центров (1,9 эВ) в α -облученном LiF:Ti,Mg (кривая 4). ТСЛ кристаллов LiF-2, облученных при 300 К ионами ²³⁸U (2,25 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).

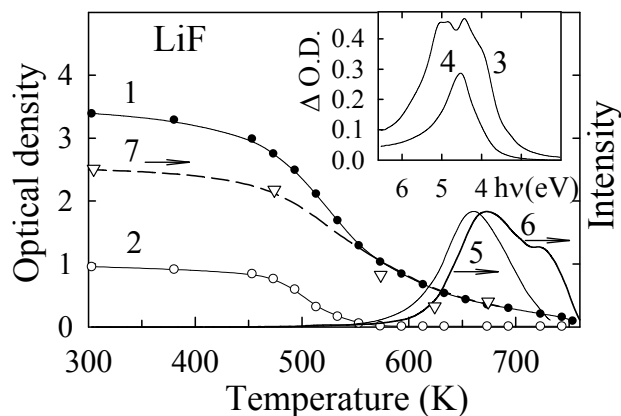
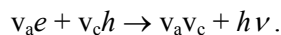


Рисунок 4.25. Термоактивационные характеристики кристаллов LiF-2, облученных при 300 К ионами ^{38}U (2,5 ГэВ, 3×10^{10} ион/см 2 – кривые 1–5; 1,3 ГэВ, 8×10^{10} ион/см 2 – 7) или ^{197}Au (2,18 ГэВ, 5×10^{11} ион/см 2 – 6). Ступенчатый отжиг поглощения F- (5 эВ – кривая 1) и F $_2$ -центров (2,8 эВ – 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 трехгалоидных (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 трехгалоидных 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 Ve^{2+} , дырки захватываются на соседних с примесными ионами Ve^{2+} ионах кислорода, с образованием $[hVe]^+$ -центров. Возникающее в MgO:Ve 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 $[Ve]^+$ 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 междоузельный 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 aeglaste 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 võresõlmede vahelise hapniku haaramist V-tsentril (katioonvakantsi kõrvale 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-tsentrilite terminiline lagunemine toimub ~700 K juures võresõlmede vahelise hapniku aatomi ning augu eraldumise teel. H-tsentrilite lagunemisel on jälgitav augu rekombinatsioonil tekkiv termostimuleeritud luminesstsents (TSL), mille intensiivsus on võrdeline tekkinud ja lagunenud H-tsentrilite arvuga. Luminesstsents tekib tsentrilite lagunemisel vabanenud augu ning interstitsiaali ning ühekordselt laetud anioonvakantsi (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

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.



Electronic excitations and luminescence in MgO:Ge single crystals

T. Kärner^{a,*}, S. Dolgov^a, M. Kirm^b, P. Liblik^a, A. Lushchik^{a,c}, A. Maarooos^a,
S. Nakonechnyi^{a,c}

^a Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

^b Institute of Experimental Physics, University of Hamburg, Hamburg, Germany

^c Institute of Material Sciences, University of Tartu, Tartu, Estonia

Abstract

MgO single crystals, doped with Ge²⁺ ‘mercury-like’ ions, were grown. The emission of Ge²⁺ centres (~3.2 eV) can be efficiently excited at 4s² → 4s4p electron transitions in Ge²⁺ ions (4.8–6.4 eV) as well as at the formation of electron–hole (e–h) pairs by 8–36 eV photons. The absorption of one photon of 25 or 30 eV leads to the creation of two or three e–h pairs, respectively. The thermal quenching of the emission begins at ~500 K and follows the Mott law with an activation energy $E = 0.52$ eV. Taking advantage of the relatively high thermal stability of Ge²⁺ luminescence, high temperature thermostimulated luminescence (up to 775 K) of MgO:Ge crystals has been investigated. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 72.20.Jv; 78.60.Hk; 78.60.Kn

Keywords: Electronic excitation; Luminescence; MgO

1. Introduction

The investigation of electron–hole (e–h) and interstitial–vacancy (i–v) processes in oxide crystals is significantly favoured in the presence of stable efficient luminescent centres. However, a relatively small radius of a Mg²⁺ ion makes it difficult to introduce most well-known luminescent ions into MgO. A relatively large physical radius of a Ca²⁺ ion (0.114 nm) easily enables to

substitute cations in a CaO crystal for various luminescent impurity ions, e.g., for Sn²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺s²⁻-ions. On the other hand, only a few ions can substitute a small-radius Mg²⁺ ion (0.086 nm) in a MgO crystal. It is very difficult to reach a high concentration of Bi³⁺, Pb²⁺ and even of Sn²⁺ impurity ions in MgO. At the same time, a number of alkali halide and phosphate crystals were doped with Ga⁺ and Ge²⁺s²⁻-ions [1]. Therefore, we made an attempt to dope a MgO crystal with Ge²⁺ ions with a small physical radius (0.087 nm). We have succeeded in growing bulk doped MgO:Ge single crystals with intensive blue (maximum at 3 eV) luminescence under X-ray and electron excitation.

* Corresponding author. Tel.: +372-7-428-946; fax: +372-7-383-033.

E-mail address: tiit@fi.tartu.ee (T. Kärner).

2. Experimental

The MgO:Ge single crystals used in this study were grown at the Institute of Physics, University of Tartu. Two methods were used: the doping of existing MgO single crystals and a variation of the arc fusion technique. In the doping of the MgO single crystals with germanium the method of thermal diffusion was used. The starting objects were the MgO single crystals and high grade purity (99.97%) GeO₂ powder. The thermal diffusion of Ge into MgO was carried out in a microwave stove within a closed graphite crucible. The MgO crystals were heated in GeO₂ vapors at 3040–3050 K for 1 h and then cooled down to the room temperature in 1.5 h. The activated MgO:Ge crystals were annealed in a quartz container at 933 K for 1.5 h and then slowly (in 6 h) cooled down to the room temperature. The second method has been described in detail in [2]. In this case the starting material was a mixture of high-purity (99.9%) MgO and GeO₂ powders. The concentration of GeO₂ in the starting mixture varied from 0.017 to 0.5 mol%. The mixture was carefully stirred, dried and compressed under a pressure of 9×10^7 Pa. The MgO:Ge crystals were grown in a carbon arc furnace with two spectrographic-grade graphite electrodes. The stainless-steel furnace reactor was water-cooled and the mixed and pressed MgO–GeO₂ powder was melted during 1 h, using an arc current up to 300 A and voltage 70 V. In the course of cooling, crystals up to $15 \times 15 \times 10$ mm³ were formed. The crystals were relatively fragile and hard to cleave.

An experimental setup for the X-ray luminescence studies in the range of 77–650 K consisted of a tungsten anode X-ray tube operating at 55 kV and 15 mA, and a liquid nitrogen cryostat. A SPM2 monochromator and a FEU-39A photomultiplier were used to record X-ray luminescence spectra during the irradiation of the crystals.

The cathodoluminescence spectra were recorded using a 6 keV electron beam (current density $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$), a helium cryostat, and a vacuum double monochromator in the Johnson–Onaka mounting (gratings 1200 L/mm, $R = 0.5$ m, spectral resolution 1.5 Å). For more details, see [3].

The luminescence and excitation spectra of the MgO:Ge single crystals were measured by means of synchrotron radiation at the SUPERLUMI station of the HASYLAB, DESY, Hamburg. A detailed description of the experimental setup is given elsewhere [4]. A 0.5 m ultraviolet-visible (UV-VIS) monochromator equipped with a fast R2059 (HAMAMATSU) photomultiplier operating in the time-correlated single photon counting mode was used in the present study. The primary and the UV-VIS monochromator were set to the band pass of 0.3 and 12.8 nm, respectively.

For the high temperature (295–573 K) thermoluminescence measurements we used a Brown Teledyne Engineering SYSTEM 310 TLD Reader.

3. Results and discussion

In Fig. 1 the room temperature cathodoluminescence spectra of MgO:Ge single crystals of various dopant concentrations are presented. The emission band has almost a perfect Gaussian shape with the maximum at 3.18 eV and FWHM = 0.94 eV. The intensity of the 3 eV luminescence band depends on the Ge concentration and is the biggest for the intermediate GeO₂ con-

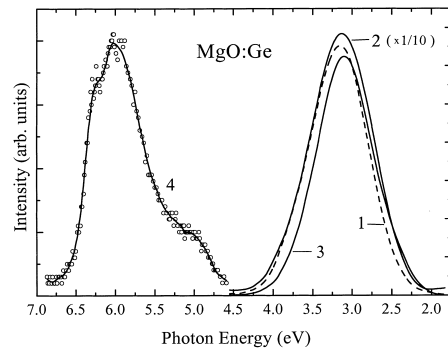


Fig. 1. Cathodoluminescence spectra (1 – 0.5 mol% GeO₂, 2 – 0.05 mol% GeO₂, 3 – 0.017 mol% GeO₂ in the initial MgO–GeO₂ powder) of MgO:Ge single crystal at 295 K. The excitation spectrum of the time-integrated 3 eV emission (4) for the MgO:Ge single crystal at 7.6 K.

centration (0.05 mol% of GeO_2 in the starting MgO-GeO_2 mixture).

Several intrinsic and extrinsic emission bands are known in MgO , contributing to the luminescence in this spectral region. The emission of F^+ centres has maximum at 3.16 eV [5], whereas the emission bands of deformation-induced centers – vacancy complexes – [6], and Sn^{2+} centers [7], are both situated at 2.9 eV. In order to avoid a misinterpretation we measured the excitation spectrum of the observed luminescence. Fig. 1 presents also the excitation spectrum for the luminescence (time-integrated) of Ge^{2+} centers in MgO:Ge at 8 K, measured with synchrotron radiation. The recorded spectrum is typical for a ‘mercury-like’ ion and differs from the excitation spectra of the emissions mentioned above. The most intensive excitation band at 5.8–6.4 eV can be ascribed to $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ totally allowed electron transitions in a free Ge^{2+} ion. The probability of intercombination $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ transitions in a Ge^{2+} ion is lower. Considering the characteristics of Ge^{2+} centers in other systems, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ intracenter transitions in MgO:Ge are expected in the region of 4.6–5.6 eV.

The maximum of an absorption band of F^+ centers lies at 5.05 eV (FWHM ~ 0.6 eV at 80 K). The emission band with the maximum at 3.18 eV (FWHM ~ 0.6 eV) can be excited in the region of this absorption band. According to our data, the intensity of F^+ centre emission undergoes thermal quenching (decreases by 10 times) at the heating of a proton-irradiated MgO crystal from 70 to 295 K. In contrast to F^+ centre emission, the luminescence of Ge^{2+} centers in X-irradiated MgO:Ge does not undergo thermal quenching up to 500 K (see below).

Fig. 2 displays the thermal run of the Ge^{2+} luminescence. Both cathodoluminescence (from 10 to 270 K) and X-ray luminescence (from 77 to 650 K) data are shown. As can be seen from Fig. 2, the Ge^{2+} luminescence is thermally very stable: the intensity of the luminescence starts to decline at 500 K and its intensity at 600 K is about one half of that at room temperature. In the same figure, a result of fitting of the X-ray luminescence data to the Mott formula is also depicted. According to our measurements, during thermal quenching the shape of the luminescence band remains un-

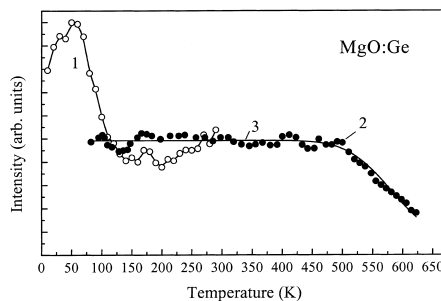


Fig. 2. Thermal stability of Ge^{2+} emission. 1 – cathodoluminescence, 2 – X-ray luminescence, 3 – Mott function, fitted to X-ray luminescence data.

changed. The activation energy of the quenching process E equals 0.52 eV. The reason of the decline of the luminescence intensity at 50–100 K remains unclear. Partly it may be due to the gradual thermal decay of the broad complex luminescence band, centered at ~ 5.4 eV and overlapping the excitation band of Ge^{2+} luminescence. However, the main part of this luminescence band, connected with the recombination of electrons with the holes, localized at the impurity ions and cation vacancies [7], is stable at least to 180 K.

To investigate the carrier mobility at low temperature, we measured the edge luminescence of MgO:Ge crystals at LHeT (Fig. 3). As it is evident from Fig. 3, both the luminescence of free (small peak at 7.71 eV) and weakly bound excitons of large radius (the structure at 7.6–7.7 eV) are detectable, indicating the high mobility of excitons and perfect structure of the crystal. However, in comparison with the edge luminescence of the undoped MgO crystals [8], the observed luminescence peaks are shifted about 40 meV to higher energies. This shift is far too big to fall into the limits of measurement accuracy and is tentatively assigned to the influence of Ge doping (for the measured crystal the concentration of GeO_2 in the starting powder was 0.07 m%).

By using synchrotron radiation and the Ge^{2+} emission, the multiplication of electronic excitations (MEE) in MgO:Ge was investigated. Fig. 4 presents the excitation spectrum for 3 eV lumi-

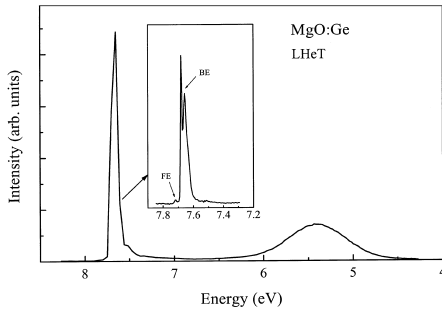


Fig. 3. The cathodoluminescence spectrum of MgO:Ge (0.017 mol% GeO₂) at $T = 8$ K near the absorption edge of MgO. The inset shows the fine structure for emission of free exciton (FE) and bound excitons (BE) of large radius.

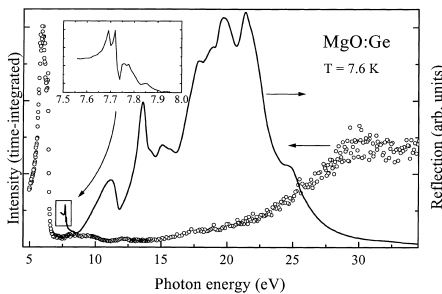


Fig. 4. The excitation spectrum of the time-integrated 3 eV emission and a reflection spectrum for the MgO:Ge single crystal at 7.6 K.

nescence (time-integrated), along with a reflection spectrum of MgO, measured in a spectral region of 8–36 eV at 8 K. In the inset the excitonic structure near the absorption edge of MgO is shown. The photoexcitation of MgO:Ge in the region of interband transitions causes the formation of e–h pairs, only small part of which recombine near Ge²⁺ centers causing the appearance of 3 eV emission. For high absorption coefficients ($\sim 10^5$ cm⁻¹) e–h pairs are formed only in a thin near-surface layer increasing the probability of nonradiative e–h recombination at the surface. The role of near-surface e–h recombination significantly decreases in the photon energy region of 21–36 eV

(absorption coefficients are less than 10⁴ cm⁻¹). A quantitative estimation of near-surface losses has been carried out for a MgO:Al crystal [9].

It was shown recently that the efficiency of impurity emissions (5.0, 5.4, 5.9 eV), connected with the recombination of electrons and V_{OH}, V_{Al} or other hole centers, increases in two stages if the energy of the exciting photons exceeds the threshold value $E_t = 21.5$ eV [10]. So, the intrinsic MEE process in MgO occurs in two stages. The absorption of one photon of 21–26 eV (the first stage) leads to the creation of two e–h pairs, while one photon of 25–30 eV (the second stage) causes the formation of three e–h pairs. Both these stages of MEE are observed in the excitation spectrum for 3 eV time-integrated emission in MgO:Ge (see Fig. 4).

Taking advantage of the relatively high thermal stability of Ge²⁺ luminescence, we investigated the high temperature thermostimulated luminescence (HTTSL) (up to 775 K) of MgO:Ge crystals. In this temperature region one can expect a manifestation of intrinsic ionic processes, above all a thermally induced diffusion of anion interstitials. According to [11], the thermal annealing of H centres (O₂⁻ molecular ions, formed due to the trapping of an interstitial oxygen atom by a cation vacancy, single or associated with a heterovalent impurity ion) occurs at 550–680 K. According to [12], the diffusion of oxygen interstitials is characterized by an activation energy ~ 1.45 eV. We made an attempt to find the tracks of these processes in the high temperature thermoluminescence of MgO:Ge.

In Fig. 5 the thermoluminescence of a MgO:Ge crystal, X-irradiated at room temperature but unirradiated with heavy particles, is shown. The thermoluminescence curve was measured using the oscillating temperature regime proposed by Gobrecht [13]. This enabled to calculate the activation energies and frequency factors of the relaxation processes (we followed the procedure proposed by Tale [14]). The steps on the activation energy curve mark the peaks and shoulders on the thermoluminescence curve (Fig. 5). The main TL peak at ~ 400 K is characterized by a distribution of activation energies, connected apparently with the thermal decay of various V-centers in this temperature region. The other peaks at 450, 520 and 625 K have wide distribution of frequency

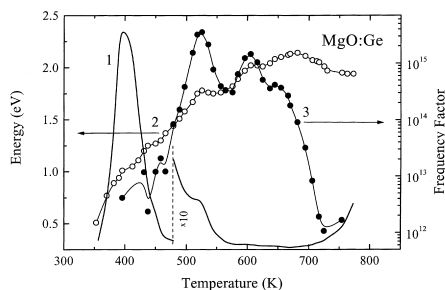


Fig. 5. High temperature thermoluminescence glow curve of MgO:Ge (1); the activation energy (2) and frequency factor (3) of the relaxation processes involved, measured by use of an oscillating temperature regime.

factors. The activation energy varies in the range of ~ 1.0 to 2.0 eV and the frequency factor – of 10^{12} to 10^{16} s^{-1} , respectively. However, these values can be influenced by the possible contribution of tunnel recombination luminescence that was not taken into account in the data evaluation. The drop of both the activation energy and frequency factor at $T > 700$ K may be connected with the influence of the emission of the sample holder, developing at these temperatures. However, an analogous decrease of the frequency factor and activation energy is expected in the case of thermally induced hopping diffusion of anion interstitials.

Our measurements of the optical absorption of neutron-irradiated MgO crystals indicated that the anion vacancies (F^+ -centers), created by neutron irradiation, decayed at the first heating up to 750 K. It makes it promising to search for the thermoluminescent manifestations of the ionic processes in MgO. However, it is difficult to separate the thermoluminescent peaks, originating from ionic processes, from the thermoluminescence peaks, created in the electronic processes. These investigations on the neutron-irradiated MgO crystals are being continued.

4. Conclusions

MgO single crystals, doped with Ge^{2+} ions, have been synthesized. The crystals emit intensive

blue luminescence (room temperature cathodoluminescence maximum at 3.18 eV and FWHM = 0.94 eV) in the wide temperature range of LHeT to 650 K. The measurement of the excitation spectrum of Ge^{2+} luminescence in the range of photon energies 4.5–35 eV at 8 K revealed the process of the direct excitation of the $4s^2$ -type Ge^{2+} ions (4.7–6.7 eV) and the process of the multiplication of electronic excitations when the absorption of one photon of 25 or 30 eV leads to the creation of two or three electron–hole pairs, respectively. The high thermal stability of this luminescence makes it especially suitable for the high temperature thermoluminescence measurements. The HTSL measurements of the MgO:Ge crystals with view to discriminating between electron–hole and interstitial–vacancy mechanisms of light sum storage in MgO are in progress.

Acknowledgements

We would like to thank Prof. Ch.B. Lushchik for helpful discussions. This work has been supported by Grant 3867 of the Estonian Science Foundation. M.K. acknowledges the financial support from the STINT Foundation (Sweden).

References

- [1] N.E. Lushchik, *Trudy Inst. Fiz. Acad. Nauk Est. SSR* 7 (1958) 134.
- [2] A. Maaros, *Trudy Inst. Fiz. Acad. Nauk Est. SSR* 53 (1982) 49.
- [3] I.L. Kuusmann, P.H. Liblik, R.A. Mugur, V.M. Tiit, E.H. Feldbach, R.V. Chatskina, J.J. Edula, *Trudy Inst. Fiz. Acad. Nauk Est. SSR* 51 (1980) 57.
- [4] G. Zimmerer, *Nucl. Instr. and Meth. A* 308 (1991) 178.
- [5] L.A. Kappers, R.L. Kroes, E.B. Hensley, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 4151.
- [6] Y. Chen, M.M. Abraham, T.J. Turner, C.M. Nelson, *Philos. Mag.* 32 (1975) 99.
- [7] K.A. Kalder, T.N. Kärner, C.B. Lushchik, A.F. Malysheva, R.V. Milenina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 40 (1976) 2313.
- [8] I.L. Kuusmann, E.H. Feldbach, *Sov. Solid State Phys.* 23 (1981) 461.
- [9] Y. Aleksandrov, A. Vasil'ev, V. Kolobanov, C. Lushchik, A. Maaros et al., *Trudy Inst. Fiz. Acad. Nauk Est. SSR* 53 (1982) 31.

- [10] M. Kirm, E. Feldbach, T. Kärner, A. Lushchik, C. Lushchik et al., *Nucl. Instr. and Meth B* 141 (1998) 431.
- [11] L.E. Halliburton, L.A. Kappers, *Sol. State Commun.* 26 (1978) 111.
- [12] T. Brudevoll, E.A. Kotomin, N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 53.
- [13] H. Gobrecht, D. Hofmann, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 1759.
- [14] I.A. Tale, *Phys. Stat. Sol. A* 66 (1981) 65.

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.



Anion interstitials in neutron-irradiated MgO single crystals

T. Kärner^{a,*}, S. Dolgov^a, N. Mironova-Ulmane^b, S. Nakonechnyi^a, E. Vasil'chenko^a

^a*Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014, Tartu, Estonia*

^b*Solid State Physics Institute of Latvian University, Kengaraga Str. 8, LV-1063 Riga, Latvia*

Received 20 August 2000; received in revised form 1 February 2001; accepted 10 February 2001

Abstract

Electron paramagnetic resonance (EPR) and high-temperature (300–775 K) thermoluminescence of neutron-irradiated MgO single crystals were studied. Spin-hamiltonian parameters of the observed anion interstitial centres (O_2^- molecular ion in an oxygen site by a cation vacancy—H centre) were determined. The thermal stability of anion interstitials (H centres) and other EPR-active centres was investigated. It is shown that the thermal decay of H centres is attended by a TL peak due to hole recombination luminescence at 700 K. A possible mechanism for the thermal destruction of anion Frenkel defects in MgO is discussed. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Thermoluminescence; Radiation defects; Anion interstitial; Simple oxide

1. Introduction

Defects in the MgO single crystals, containing anion or cation vacancies, and the processes, involving these defects (their formation, migration, localization and clustering, trapping and thermal release of charge carriers, luminescence etc.) have been widely investigated. However, we know little about the role of interstitials in these crystals. The properties of anion interstitials have been studied in several theoretical papers (Brudevoll et al., 1996; Evarestov et al., 1996; Kotomin and Popov, 1998). The calculations showed that charged interstitials are unstable at room temperature. For a neutral oxygen interstitial it was found that a $O^- - O^-$ dumb-bell configuration on an anion lattice site is energetically the most favourable one. The calculated equilibrium distance between two atoms of the dumb-bell is close to that of a free O_2^- molecule, yet the data about the chemical bonding between these atoms are controversial. The only experimental work in which anion interstitials have

been directly recorded, is that of Halliburton and Kappers (1978). In a neutron-irradiated MgO crystal they observed electron spin resonance (ESR) spectra of O_2^- molecules localized near cation vacancies and interpreted this centre as an analogue of H-centres in alkali halide crystals—a radiation-produced oxygen interstitial combined with an indigenous oxygen ion, with the cation vacancy acting as the stabilizing site. There is also some indirect data concerning radiation-produced anion interstitials: the effect of neutron irradiation on the d-transitions in $MgO:Mn^{2+}$ crystals was attributed to the presence of interstitial-impurity-F-centre complexes (Okada et al., 1987). In our previous paper (Kärner et al., 2001), we described a high temperature thermoluminescence (TL) peak at ~ 700 K coinciding with the thermal decay of H centres, which was interpreted as the result of a radiative recombination of anion interstitials with F^+ centers. A drastic difference was observed in the behaviour of TL peaks in a region of 400–550 K and 630–750 K before and after a thermal destruction of H centres, measured in neutron-irradiated MgO crystals immediately after a control X-irradiation. Heating a crystal to 775 K enhances the TL peaks in a low-temperature region and reduces the 700 K high-temperature peak. In the same temperature region, we registered an abrupt drop of the frequency factor

* Corresponding author. Tel.: +372-7-428-946; fax: +372-7-383-033.

E-mail address: tiit@fi.tartu.ee (T. Kärner).

of the thermoluminescence recombination process that was ascribed to the hopping diffusion of anion interstitials.

In this work, we present additional data concerning anion interstitials and their recombination process in MgO.

2. Experimental

The ESR and TL (up to 775 K) of neutron-irradiated undoped and aluminium-doped MgO single crystals have been measured. The MgO crystals were grown at the Institute of Physics, University of Tartu, by a variation of the arc fusion technique. For the growth of aluminium-doped crystals the concentration of Al_2O_3 in the starting powder was 10 000 ppm (the so-called MgO M6 crystals) or 5000 ppm (MgO M4) that resulted in a concentration of V_{Al} centres of about 10^{18} cm^{-3} . The MgO crystals were neutron irradiated in a nuclear reactor of Latvian Nuclear Research Center, Salaspils. The irradiation doses were 10^{14} – 10^{17} neutron/cm².

The EPR spectra were measured with an X-band (9.9278 GHz) ERS 231 spectrometer. A continuous-flow helium cryostat (Oxford Instruments, ESR900) was used to keep the samples at the necessary temperature (typically 100 K). Pulse annealing of the samples was carried out to determine the thermal stability of the observed EPR-active centres. On pulse annealing the crystals were kept, after a fast heating up, for a certain time (2 min) at the required temperature and then cooled to the measurement temperature. All the EPR spectra of H centres were analysed using the computer program EPR-NMR (Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada, 1993).

High-temperature thermally stimulated luminescence of the MgO crystals was measured at a heating rate of 2.86 K/s in the atmosphere of flowing nitrogen, using a System310 TLD Reader. A method of control colouration (X-irradiation, dose 100 Gy) was used before every TL measurement. The construction of the TLD Reader ruled out the possibility of using a monochromator in the TL measurements, therefore, optical light filters were used to determine the spectral distribution of the luminescence in the TL glow peaks.

3. Results and discussion

The EPR spectra of the MgO M4 crystals revealed two types of H-centre. Their spin-hamiltonian parameters ($g_x = 2.0059$, $g_y = 2.0011$, $g_z = 2.0767$, $\theta = 30.46^\circ$ and $g_x = 2.0061$, $g_y = 2.0011$, $g_z = 2.0761$, $\theta = 31.24^\circ$, where θ —angle between the axis of a O_2^- molecule and $\langle 100 \rangle$ direction in the crystal) are somewhat lower than those determined earlier (Halliburton and Kappers, 1978), but an almost uniform shift of the components of the g tensor and, especially, an equal difference between the spin-hamiltonian parameters for two centres in both cases, leaves little doubt that the observed centres are the centres H_I and H_{II} seen

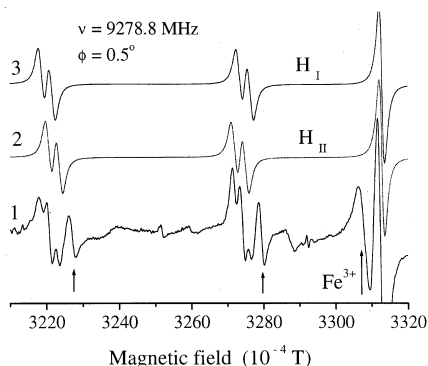


Fig. 1. EPR spectra of the neutron-irradiated (10^{17} n/cm^2) MgO: Al (MgO M4) single crystal. 1—experimental spectrum, 2 and 3—computer simulated spectra for H_{II} and H_I centres, respectively. Short arrows mark the spectral lines, visible only at small angles between the magnetic field and $\langle 100 \rangle$ crystal directions (see text).

by these earlier authors. The concentrations of H_I and H_{II} centres were roughly equal. In the MgO M6 crystal with a higher dopant content we observed only an H_I centre. However, its concentration was about 10 times as high as that in MgO M4.

Besides the spectra of H_I and H_{II} centres we observed another EPR spectrum, the intensity of which was so orientation-dependent that it could be observed only at small angles between the magnetic field and $\langle 100 \rangle$ direction (see Fig. 1). In Fig. 1 the measured EPR spectrum of a MgO M4 crystal and computer-simulated spectra of H_I and H_{II} centres for an angle 0.5° are given. The spectral lines of the above-mentioned orientation-dependent EPR spectrum are marked with arrows. The angular dependence of the position of these lines, as far as they can be observed, and their thermal stability is close to that for the H centres, therefore, it is reasonable to assume that the nature of this centre is similar.

In Fig. 2 are shown the pulse annealing curves of the centres, observed by EPR in a MgO M4 crystal. All the EPR spectra were measured at 100 K, the spectra of H centres were recorded at a microwave power of 125 mW, F^+ centres were measured at $\sim 8 \mu\text{W}$, and the other impurity centres were measured at 0.2 mW. The H centres decay in a relatively narrow temperature region from 650 to 725 K, whereas the decay of F^+ centres begins at ~ 500 K and is not finished by 775 K. According to Halliburton and Kappers (1978), the destruction temperature of the H_{II} centres is about 30 K lower than that of the H_I centres, and their decay is accompanied with a simultaneous growth of the EPR signal of the H_I centres. Due to the low intensity of the EPR signals and difficulties in the orientation of the crystal we

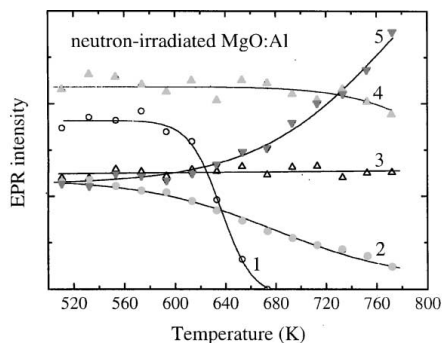


Fig. 2. The intensity of EPR signals of the neutron-irradiated MgO M4 crystal versus the pulse annealing temperature. All spectra were measured at 100 K. 1— the pulse annealing curves for H, 2— F^+ , 3— Mn^{2+} , 4— Fe^{3+} , 5— Cr^{3+} centres.

could not separate the thermal decay of the H_I and H_{II} centres. During the thermal decay of the F^+ and H centres, we observed a significant growth of the intensity of the EPR signal at $g = 1.9800$ that belongs to Cr^{3+} centres with an essentially octahedral symmetry, whereas the intensities of the EPR spectra of other common impurities with a variable charge state (Mn^{2+} , V^{2+} , Fe^{3+}) remain unchanged.

The luminescence spectrum of MgO at high temperatures consists of two main bands. One of them is of a complex origin and is centred in the blue spectral region at ~ 2.9 eV. The luminescence is dominantly recombinational and arises as a result of the thermal release of both electrons and holes. The other band of red luminescence belongs to Cr^{3+} in sites with different symmetry; the R-line is situated at 1.776 eV. To determine the spectral composition of the TL peak at 700 K, we measured TL using additional optical filters. In Fig. 3 for an undoped MgO crystal, the changes in the TL curves induced by heating of the neutron-irradiated crystal to 775 K (the difference between the second and the first TL measurements of the same neutron-irradiated crystal), registered without and with filters, spectral transmittance of which is given in the inset, are depicted. As can be seen, the glow in the 700 K peak is mainly due to Cr^{3+} luminescence.

The ESR spectrum of the H centres was observed in all the investigated crystals, neutron-irradiated with doses 10^{17} n/cm², but we did not find H centres in the unirradiated, X-irradiated or even plastically deformed and X-irradiated crystals. This makes MgO quite different from another simple oxide—SrO, in which a large variety of O_2^- centres have been observed in unirradiated SrO crystals (Seeman et al., 1980). O_2^- molecular ion—cation vacancy complexes (H centres) seem to be a well-established form of anion interstitials in MgO. From a slightly different point of view, they may be regarded as interstitial atoms, trapped by V centres,

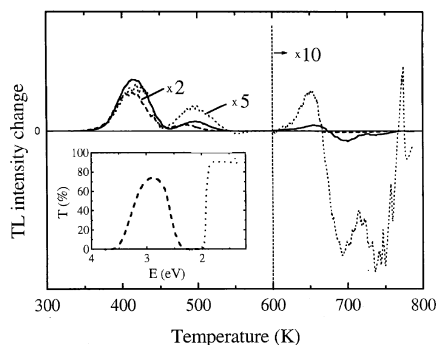


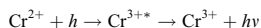
Fig. 3. The change in the TL intensity of a neutron-irradiated undoped MgO crystal between the first two consecutive measurements (difference between the second and the first measurements): without filter (solid line); filter CC5, transmitting light in a band, centred at $\lambda = 430$ nm (dashed line); filter KC15, cutting light with $\lambda \leq 650$ nm (dotted line). In the inset the spectral transmittance of the filters is depicted.

and we can expect a family of H centres with somewhat different spin-hamiltonian parameters analogous to those of V centres. In MgO all the identified V centres, because of the dominant influence of the cation vacancy, have close g -factors (identical in the case of V^- and V_{Al} centres); apparently such is the case for H centres, too. Therefore, the close agreement between the spin-hamiltonian parameters of the H centres reported earlier and the one measured by us is not unexpected. The exact correspondence between various members of the families of V and H centres needs further investigation.

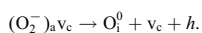
The curve of the thermal decay of F^+ centres measured by EPR (Fig. 2) is quite similar to that recorded by the fall of an optical absorption of F and F^+ centres at 5.0 eV (Halliburton and Kappers, 1978). This agrees with the result that in neutron-irradiated crystals anion vacancies are normally in the F^+ state (González et al., 1999). We tried to estimate by EPR the relative number of F^+ and H centres in a MgO M4 crystal and found that the total number of H_I and H_{II} centres (neglecting the observed “phantom” H centre) was about one half of that for F^+ centres. That means that the H centres are the dominant form of anion interstitials, at least in this particular crystal. This result raises a number of issues and must be carefully checked to draw any conclusions. The issues raised include: how can the gently sloping decay curve of F^+ centres be explained on the ground of a relatively sharp drop of the number of H centres; how can the dominant part of anion interstitials be associated with cation vacancies.

The growth of the number of Cr^{3+} centres is observed in the same wide temperature range where the decay of F^+

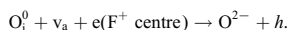
centres occurs. With rising temperature (in Fig. 3) we can follow the increasing importance of red chromium luminescence in the TL peaks. The red luminescence arises according to the following reaction (in which * depicts the excited state):



and indicates an occurrence of hole release processes. The low-temperature TL peak at about 420 K arises during the thermal destruction of V centres. According to Luthra and colleagues (Luthra et al., 1977) all TL peaks up to 550 K are due to hole-trapped centres. But the most interesting, for us, is the dominant role of red luminescence in the TL peak at 700 K ascribed to the thermal destruction of H and F⁺ centres (Fig. 3). The thermal destruction of H centres can be described by the reaction:



In this process holes are created, but the recombination of these holes cannot explain the decrease of the frequency factor of the recombination process (Kärner et al., 2001) since it requires the hopping diffusion of an interstitial ion as an essential limiting part of the recombination process. It implies the following final step of the oxygen interstitial—F⁺ centre recombination process:



The thermoluminescence, observed at 700 K, is supposedly a mixture of two recombination processes with the participation of these two kinds of holes.

4. Conclusion

The anion interstitials in MgO can be trapped by various V centres, forming a family of H centres, homomorphic with the family of V centres. The annealing of H centres in *n*-irradiated MgO is connected with the destruction of the O₂⁻ molecules localized near cation vacancies. The hopping diffusion of released O_i⁰ brings about their recombination with F⁺ centres, decreasing the optical absorption at 5 eV.

The recombination of the released holes with the electrons, trapped at impurity centres, during the destruction of H centres and during the O_i⁰—F⁺ interaction, causes the TL peak at *T* = 700 K.

Acknowledgements

We would like to thank Prof. Ch.B. Lushchik for helpful discussions. This work was supported in part by the Estonian Science Foundation (Grant 3867) and by the Latvian Council of Science (Grant no. 96.0412).

References

- Brudevoll, T., Kotomin, E.A., Christensen, N.E., 1996. Interstitial-oxygen-atom diffusion in MgO. *Phys. Rev. B* 53, 7731–7735.
- Evarestov, R.A., Jacovs, P.W.M., Leko, A.V., 1996. Oxygen interstitials in magnesium oxide: a band-model study. *Phys. Rev. B* 54, 8969–8972.
- González, R., Monge, M.A., Muñoz Santiuste, J.E., Pareja, R., Chen, Y., Kotomin, E., Kukla, M.M., Popov, A.I., 1999. Photoconversion of F-type centers in thermochemically reduced MgO single crystals. *Phys. Rev. B* 59, 4786–4790.
- Halliburton, L.E., Kappers, L.A., 1978. Radiation-induced oxygen interstitials in MgO. *Solid State Commun.* 26, 111–114.
- Kärner, T., Dolgov, S., Lushchik, A., Mironova-Ulmane, N., Nakonechnyi, S., Vasilchenko, E., 2001. High-temperature thermoluminescence manifestations of anion interstitials in neutron-irradiated pure and doped single crystals of MgO. *Radiat. Eff. Def. Solids*, to be published.
- Kotomin, E.A., Popov, A.I., 1998. Radiation-induced point defects in simple oxides. *Nucl. Instr. and Meth. B* 141, 1–15.
- Luthra, J.M., Sathyamoorthy, A., Gupta, N.M., 1977. A thermoluminescence study of defect centres in MgO. *J. Lumin.* 15, 395–404.
- Okada, M., Kawakubo, T., Seiyama, T., Nakagawa, M., 1987. Enhancement of 3d-electron transitions in neutron-irradiated MgO:Mn²⁺ crystals. *Phys. Stat. Sol. (B)* 144, 903–909.
- Seeman, V., Reifman, S., Lehto, T., Haldre, U., 1980. Family of O₂⁻ centres in SrO crystals. *Phys. Stat. Sol. (B)* 102, 459–465.

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.

HIGH-TEMPERATURE THERMOLUMINESCENCE MANIFESTATIONS OF ANION INTERSTITIALS IN NEUTRON-IRRADIATED PURE AND DOPED SINGLE CRYSTALS OF MgO

T. KÄRNER^{a*}, S. DOLGOV^a, A. LUSHCHIK^a,
N. MIRONOVA-ULMANE^b, S. NAKONECHNYT^a,
and E. VASIL'CHENKO^a

^a*Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia;*

^b*Solid State Physics Institute of Latvian University, Kengaraga St. 8
LV-1063 Riga, Latvia*

(Received 7 April 2000; In final form 30 September 2000)

The thermal stability of anion interstitials (H centers) was studied in neutron irradiated single crystals of MgO. The ESR spectra of H centers were investigated, the annealing of their ESR absorption and the optical absorption of F⁺ centers was measured. Both defects were found to disappear in the 650–750 K temperature region. Thermal decay of H centers was investigated using fractional thermoactivation spectroscopy and a common high-temperature (300–775 K) thermoluminescence, combined with the method of controlled X-colouration. A possible mechanism for the thermal destruction of complex anion Frenkel defects in MgO, including the hopping diffusion of neutral oxygen interstitials to F centres, is proposed.

Keywords: Thermoluminescence, Radiation defects, Anion interstitial, Simple oxides, MgO

1. INTRODUCTION

Defects in MgO single crystals containing anion or cation vacancies, and processes relevant to these defects, have been thoroughly investigated in

*Corresponding author. Tel.: +372-7-428 946, Fax: +372-7-383 033, E-mail: tiit@fi.tartu.ee

the past. However, we know very little about interstitials in these crystals. Properties of anion interstitials have been studied in several theoretical papers [1, 2], whereas the only experimental work concerning anion interstitials is that of Halliburton and Kappers [3]. In a neutron-irradiated MgO crystal they observed the ESR spectra of O_2^- molecules localized near cation vacancies and interpreted the observed centre as an analogue of H-centres in alkali halide crystals—a radiation-produced oxygen interstitial atom combined with an indigenous oxygen ion, the cation vacancy acting as the stabilizing site. However, the connection between O_2^- molecules and anion interstitials requires further investigation since a large variety of O_2^- centres has been observed in other unirradiated simple oxide crystals—SrO [4].

2. EXPERIMENTAL

The ESR, optical absorption, photo- and cathodo-luminescence and high-temperature (up to 775 K) thermoluminescence (HTSL) spectra of neutron-irradiated undoped and doped MgO crystals have been measured. The MgO crystals were grown at the Institute of Physics, and irradiated in a nuclear reactor of the Latvian Nuclear Research Center, Salaspils. The irradiation doses were 10^{14} – 10^{17} neutron/cm². High-temperature thermally stimulated luminescence (HTSL) was measured with a heating rate of 2.86 K/s in an atmosphere of flowing nitrogen. HTSL measurements were performed after a three months storage of neutron-irradiated samples at room temperature. The method of control colouration (X-irradiation, dose 100 Gy) was used for the investigation of the defects created in a nuclear reactor.

3. RESULTS

The ESR spectrum of H centres was observed in all crystals neutron-irradiated with doses $\geq 10^{16}$ n/cm². The Spin-Hamiltonian parameters of the observed centres coincide within the limits of experimental error with those of H_1 centers [3], and indicates that there is no additional perturbing defect adjacent to the H centre. We did not find any O_2^- centres in unirradi-

ated, X-irradiated or even plastically deformed (up to 4%) and X-irradiated crystals. Using isochronal annealing with an effective heating rate of 10 K/min, we investigated the thermal stability of H centres, F, F⁺ centres, and cation vacancies in a MgO:Al crystal (see Fig. 1a). The curve of isochronal annealing of the EPR signal of V⁻ centers, which correspond to hole polarons localized near single cation vacancies [5], is also given for an X-irradiated crystal. The destruction of H centres takes place at 625–700 K, whereas the thermal decay of anion vacancies occurs in a tempera-

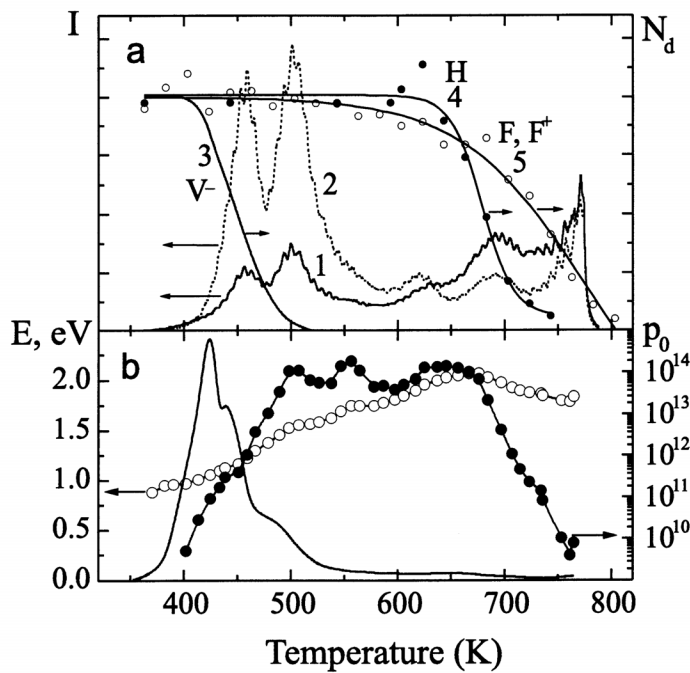


FIGURE 1. a) HTSL curves of a neutron-irradiated (dose 10^{17} neutron/cm²) MgO crystal measured during the first (1) and the second heating (2) up to 773 K. A control X-irradiation of a sample was performed before each heating. Pulse annealing of EPR signal of V⁻ centers (3) in an X-irradiated MgO crystal and of H centers (4) in neutron-irradiated MgO and of the optical density of F, F⁺ centres at 5 eV (5). All curves were measured or recalculated to correspond to the effective heating rate 2.86 K/s. b) HTSL of a MgO:Al crystal irradiated in a nuclear reactor (10^{16} neutron/cm²) and additionally irradiated by a control dose of X-rays (solid line). The calculated values of the activation energy (○) and frequency factor (●) for a HTSL curve measured by the method of fractional thermoactivation spectroscopy.

ture interval 600–800 K, and contrary to [6], we did not observe a decrease in the number of cation vacancies in this temperature region. The HTSL of neutron-irradiated MgO crystals was measured using luminescent methods of fractional thermoactivation spectroscopy. There is a substantial difference in the behavior of HTSL peaks in the region of 400–550 K and 630–750 K measured in a neutron-irradiated MgO crystal immediately after a control X-irradiation at 295 K or after an additional preheating of a sample up to 773 K and a subsequent control X-irradiation of the same dose at 295 K (Fig. 1a). The additional heating enhances the HTSL peaks in the low-temperature region, reduces the high-temperature peaks and causes the annealing of H and F, F^+ centres.

A comparison of data for the thermal annealing of EPR signals for V^- , and H centres allows us to propose the following simple model. Collision of fast neutrons with atoms cause the creation of anion Frenkel defects, F centers and interstitial oxygen atoms (neutral interstitials) that become localized at V^- hole centres and finally transforms them to H centres. Heating to 773 K destroys the H centers and restores single vacancies. A repeated control X-irradiation causes a considerable decrease of HTSL in the region of 630–750 K and a drastic enhancement of thermostimulated luminescence at 400–600 K.

Figure 1b presents the spectrum of the activation energy of HTSL measured by the method of fractional thermoactivation spectroscopy in a MgO:Al crystal irradiated by both neutrons and the control dose of X-rays. Values (for the details of the calculation see [7]) of the frequency factor p_o for the probability of holes or interstitial release from traps are shown in Figure 1b as well. The frequency factor in the temperature range 450–630 K is equal to 10^{12} – 10^{14} cm^{-1} which is normal for electron-hole processes. However, the value of p_o decreases by four orders of magnitude from 650 to 750 K. A similar decrease of p_o was observed earlier in irradiated NaCl:Ag crystals and was interpreted as hopping diffusion of V_K centers toward silver centers [8]. So, the decrease of p_o at $T > 650$ K in MgO may also be related to hopping diffusion of oxygen interstitials released from traps. In neutron-irradiated MgO crystals, the annealing of the EPR signal of H centers occurs in the same region of 650–700 K. The measured activation energy of the process (1.8–2.0 eV) in this temperature region is close to the predicted theoretical activation energy for O_2^- diffusion (1.5–2.0 eV, [1–2]).

4. CONCLUSION

The annealing of H centres in a neutron-irradiated MgO crystal is linked to the destruction of O_2^- molecules localized near cation vacancies. The latter process takes place at 630-700 K. Therefore, the thermal dissociation of O_2^- leads to the formation of O_i^0 . Hopping diffusion of O_i^0 leads to their recombination with F and F^+ centres, thus decreasing the induced optical absorption in the region of 5 eV. Recombination of holes with the electrons, trapped at impurity centres, results in the appearance of HTSL at 650 – 750 K.

Acknowledgements

This work was partly supported by the Estonian Science Foundation (grant 3867) and by the Latvian Council of Science (grant no. 96.0412).

References

- [1] Brudevoll, T., Kotomin, E.A. and Christensen, N.E. (1996) *Phys. Rev. B* **53**, 7731.
- [2] Evarestov, R.A., Jacobs, P.W.M. and Leko, A.V. (1996) *Phys. Rev. B* **54**, 8969.
- [3] Halliburton, L.E. and Kappers, L.A. (1978) *Solid State Commun.* **26**, 111.
- [4] Seeman, V., Reifman, S., Lehto, T. and Haldre, Ü, (1980) *Phys. Stat. Sol. (b)* **102**, 459.
- [5] Kärner, T., Malysheva, A.F., Maaros, A. and Mürk, V.V. (1980) *Sov. Phys. Solid State* **22**, 1178.
- [6] Tench, A.J. and Duck, M.J. (1973) *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6**, 1134.
- [7] Tale, I.A. (1981) *Phys. Stat. Sol. (a)* **66**, 65.
- [8] Vasil'chenko, E.A., Lushchik, N.E. and Lushchik, Ch.B. (1970) *Sov. Phys. Solid State* **12**, 167.

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

THERMOLUMINESCENCE CENTRES CREATED SELECTIVELY IN MgO CRYSTALS BY FAST NEUTRONS

S. Dolgov†, T. Kärner†, A. Lushchik†, A. Maaros†, N. Mironova-Ulmane‡ and S. Nakonechny†

†Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

‡Solid State Physics Institute of Latvian University

Kengaraga str.8, LV-1063 Riga, Latvia

Abstract — A possibility of using the thermoluminescent detection of collision-created interstitial centres in MgO by the TL peak at 700 K, arising at the radiative recombination of anion interstitials with F^+ centres, for the selective detection of fast neutrons in mixed neutron–gamma fields, is examined. Selectivity and sensitivity of such a detector are discussed. For the present time, the sensitivity of the thermoluminescent detection of anion interstitials created by neutron irradiation is comparable to that of the EPR detection of F^+ centres, the main limitations of the thermoluminescence method being connected with the background thermoluminescence and absence of suitable luminescence centres in this temperature region, when undoped and untreated MgO crystals are used. Possible ways to overcome these shortcomings are discussed.

INTRODUCTION

Because of a high relative damaging impact of fast neutrons (FN) on biological objects, if compared to the equal absorbed dose of gamma rays, it is important to discriminate between them in the usual case of mixed neutron–gamma fields. One principal possibility for achieving this goal is to use, as a dosimeter, a gamma-resistant material and to monitor the amount of Frenkel defects (FD) created in this material by FN and recoil protons. A fast neutron dosimeter, based on the thermo-stimulated electron emission detection of F centres produced in MgO by displacement collisions, has been described⁽¹⁾. It was also proposed⁽²⁾ to use for this purpose the thermoluminescent detection of collision-created interstitial centres in MgO.

The only experimental work in which anion interstitials have been directly recorded, is that by Halliburton and Kappers⁽³⁾. In a neutron-irradiated MgO crystal they observed ESR spectra of O_2^- molecules localised near cation vacancies and interpreted this centre as an analogue of H-centres in alkali halide crystals — a radiation-produced oxygen interstitial combined with an indigenous oxygen ion, the cation vacancy acting as the stabilising site.

In a previous paper⁽⁴⁾ a high-temperature thermoluminescence (TL) peak at ~700 K was described coinciding with the thermal decay of H centres. This TL peak was interpreted as a result of a radiative recombination of anion interstitials with F^+ centres. The anion interstitials created in MgO by neutron irradiation can be trapped near cation vacancies, forming H centres. The annealing of H centres is connected with the destruction of the O_2^- molecules. The hopping diffusion of released O_i^- results in their recombination with F^+ centres. The recombination of these released at the

destruction of H centres and at the $O_i^- - F^+$ interaction holes with the electrons, trapped at impurity centres, causes the TL peak at 700 K.

It may be of interest to find out whether it is possible to use this process and TL peak to create a selective detector of fast neutrons for mixed neutron–gamma fields.

OBJECTIVES AND EXPERIMENTAL METHODS

The EPR, luminescence and TL (up to 775 K) of neutron-irradiated MgO single crystals, undoped and doped with Al, Be, Cr, have been measured. The major part of the investigated MgO crystals were grown at the Institute of Physics, University of Tartu, by a version of the arc fusion technique. An average content of the most common transition metal impurities in these crystals was about 10 ppm. A part of undoped single crystals, referred below as MgO-A, partly preliminarily thermally treated, with the content of impurities of about an order higher, was obtained from other sources. The MgO crystals were irradiated in a nuclear reactor of the Latvian Nuclear Research Center, Salaspils. The neutron fluence was 10^{14} – 10^{17} cm^{-2} with an average energy of neutrons of 2 MeV.

The EPR spectra were measured with an X-band (9.93 GHz) ERS 231 spectrometer. High temperature thermally stimulated luminescence of MgO crystals has been measured at a heating rate of 2.86 $K \cdot s^{-1}$ in an atmosphere of flowing nitrogen, using a System310 TLD reader. Before every TL measurement the crystals were X-irradiated (55 kV, dose 100 Gy, determined by a ferrous sulphate dosimeter) to populate the existing trapping centres with electrons and holes.

RESULTS AND DISCUSSION

Neutron irradiation of MgO induces significant changes in the TL of the crystals: a decrease of the

Contact author E-mails: luch@fi.tartu.ee and tiit@fi.tartu.ee

intensity of the low temperature ($T < 620$ K) peaks and the emergence of a high temperature TL peak at ~ 700 K. Heating of the neutron-irradiated crystal to ~ 775 K (e.g. in the course of a TL measurement) restores the initial TL of the crystal. The effect of neutron irradiation on the TL of MgO is shown in Figure 1. An undoped MgO crystal was irradiated by neutrons (fluence 10^{17} cm^{-2}), X-irradiated and a TL curve was measured (curve 1). Thereafter, the crystal was again X-irradiated and the TL was measured (curve 2). As can be seen, the first heating had suppressed the high temperature TL peak at 700 K. The light output in this peak can be found as the difference between the TL curves 1 and 2 and is shown as the hatched area below curve 3.

In Figure 2, the dependence of the light output in the 700 K TL peak on the neutron fluence is given. The

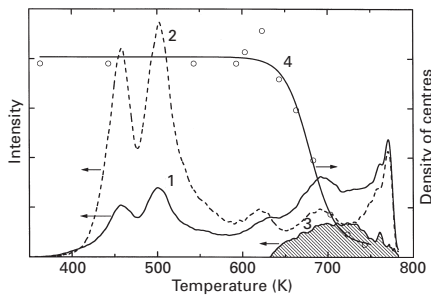


Figure 1. High-temperature TL spectra of a neutron irradiated (fluence 10^{17} cm^{-2}) undoped MgO. (1) the first measurement, (2) the second measurement. Before measurements the crystal was additionally X-irradiated (55 kV, dose 10 Gy). (3) difference between curves 1 and 2 at $T > 630$ K. The hatched area below curve 3 expresses the light output in the 700 K TL peak. (4) isochronal annealing of the EPR signal of H centres.

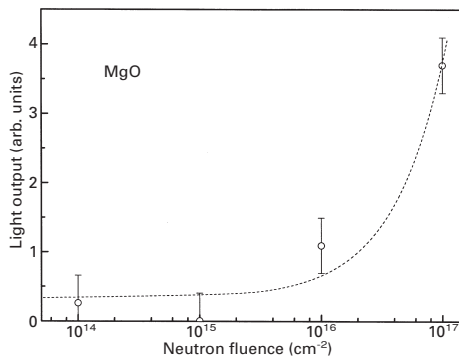


Figure 2. Dependence of the light output in the 700 K TL peak of neutron irradiated MgO crystal on the neutron fluence. The dashed curve marks a linear dependence (notice the logarithmic abscissa!) between light output and neutron fluence.

dashed curve in Figure 2 represents a linear dependence (notice the logarithmic abscissa!) between light output and fluence. From Figure 2, it follows that, using a 1 mm thick plate of undoped MgO as a TL detector, only the neutron fluences higher than about 10^{16} cm^{-2} can be detected with confidence. However, in such a plate only about 1% of the incident neutrons will be absorbed. Therefore, the use of an H-containing converter, enabling one to transform FN into recoil protons, seems to be essential⁽²⁾.

Next, an attempt is made to establish the nature of TL peaks, inspect MgO for the specific properties of a dosimetric material, and investigate the possibility to improve its pertinent characteristics.

In Figure 3, a typical TL curve of a MgO-A single crystal, unirradiated with neutrons but X-irradiated before the measurement, is given (curve 1). The main TL peaks lie at about 395, 450, 495, 615, and 690 K. The rise of the TL curve at $T > 720$ K is due to the thermal emission of the heater. Luthra *et al*⁽⁵⁾ have shown that all the glow peaks of MgO at $T < 550$ K are due to trapped hole centres (their heating rate was 2 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$). The measurements show that the first three peaks observed are connected with V-type centres (single or impurity associated cation vacancies with localised nearby holes). Curve 2 depicts the TL of a beryllium-doped neutron-irradiated (10^{17} $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}$) single crystal. The EPR measurements made 1.5 years after the neutron irradiation of the crystal revealed an intensive signal of V^- centres (the crystal was stored at room temperature). Besides the high thermal stability, the V^- centres were identified by their single-line isotropic spectrum at $T > 250$ K. The TL peak at 395 K belongs to V_{OH} centres and was identified by the characteristic EPR signal of the centres decaying at this temperature. Using a saw-tooth-like regime of heating, the activation

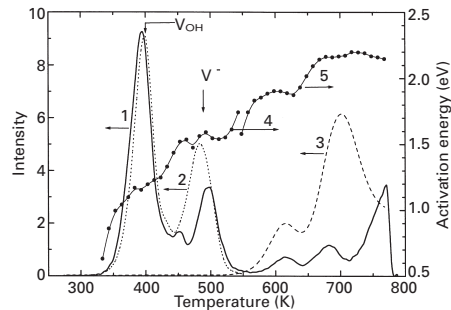


Figure 3. High-temperature TL curves of an X-irradiated MgO-A single crystal with high content of impurities (1), a neutron (10^{17} cm^{-2}) + X-irradiated beryllium-doped single crystal (2), an X-irradiated chromium doped single crystal (3) and the values of activation energy, calculated from the MgO:Be (4) and MgO:Cr (5) TL curves measured by the method of fractional thermoactivation spectroscopy.

energy of the thermal destruction of V centres was determined (curve 4). Repeated measurements yielded activation energies of 1.15 ± 0.05 eV and 1.50 ± 0.05 eV for the V_{OH} and V^- centres, respectively. The smaller TL peak at 450 K could be strongly enhanced by thermal treatment (quenching) and is believed to belong to V^- , associated with various impurities (so-called V_M centres).

The changes in TL intensity occurring due to neutron irradiation (or subsequent heating) are consequently caused by the transformation of V centres into H centres (or vice versa). A comparison of the thermal decay of the F^+ and H centres, created at neutron irradiation, shows that not all interstitials are trapped as H centres. Therefore, one can presumably increase the intensity of the 700 K TL peak by increasing the number of localisation sites for interstitials, e.g. by doping the crystal with trivalent cation impurities, creating in this way excess cation vacancies. Estimation by EPR of the relative number of F^+ and H centres in a MgO:Al crystal was tried and the total number of H centres was found to be about a half of that of F^+ centres.

Of special interest are the glow peaks at 615 and 680 K overlapping with the peak at 700 K in neutron-irradiated crystals. The exact nature of these peaks is not clear but they are dominating in the glow curves of the chromium doped crystals. In Figure 3, curves 3 and 5 depict, respectively, the high temperature part of the glow curve and the activation energy of the process in a MgO:Cr crystal. The MgO:Cr crystal was not irradiated with neutrons. It was found that the intensity of 615 and 680 K TL peaks can be diminished by a rapid thermal quenching of the crystal. On this ground and as a hypothesis, it is proposed that these peaks are connected with the chromium precipitates in MgO.

The materials used in practical thermoluminescent dosimetry, have to meet a number of specific requirements. In connection with MgO, these requirements are briefly considered.

Selectivity and fading

Differently from alkali halide crystals, in MgO the FD can not be created from electronic excitations. That means that in the case of thermal equilibrium, X irradiation, regardless of the absorbed dose, cannot create intrinsic defects in MgO. The dominant process in which gamma rays can produce FD is the Compton effect. Compton electrons, accelerated to energies above 330 keV are able to produce FD in the anion sub-lattice of MgO. However, the total cross section of this process is about 10^{-30} m⁻² which is at least by two orders of magnitude lower than that for a neutron-induced knock-on process⁽⁶⁾. Furthermore, in the case of neutron damage the defects created by the displaced atoms must be taken into account. Their number can be by an order of magnitude higher than that for the primary displaced atoms⁽⁷⁾. Hence, in the case of approximately equal flu-

ences of gamma quanta and neutrons in the mixed neutron-gamma field, the contribution of gamma rays is negligible. Due to the very high temperature of the TL peak and a lack of electron trapping centres, decaying thermally at room temperature, fading is inessential.

Sensitivity

For a dosimetric luminophor, it is important that the main band of luminescence lies in the spectral region, which is most convenient for recording. In the case of undoped MgO it is not so. Figure 4 displays the TL glow curves, normalised at the maximum of the first TL peak at about 400 K, of nominally pure MgO measured using the optical filters, the spectral transmittance of which is shown in the inset. As can be seen from Figure 4, the thermal quenching of the band of blue luminescence, dominant at lower temperatures, begins at $T > 500$ K, the red luminescence of Cr^{3+} ions dominating in the high temperature peak at 700 K. Such a position of the emission band, overlapping with the thermal emission of the heater, significant at this temperature, considerably diminishes the sensitivity of this TL detector. An attempt was made to synthesise MgO crystals with the centres of hole recombination luminescence, with the maximum of the emission in the blue spectral region. Germanium-doped MgO single crystals have been grown with an intensive band of blue luminescence at 3.2 eV, thermal quenching of which begins at $T > 500$ K⁽⁸⁾.

The overlapping of the 615 and 680 K TL peaks with the 700 K peak in neutron-irradiated crystals seems to be the main factor limiting sensitivity. As already mentioned, it was found that the intensity of 615 and 680 K TL peaks can be considerably diminished by a rapid thermal quenching of the crystal. A decrease of the intensity of a TL peak can result both from a decrease

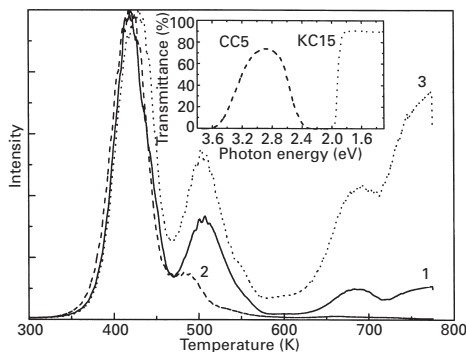


Figure 4. TL curves of a neutron irradiated undoped MgO single crystal, measured without filter (1, solid line); with filter CC5 (2, dashed line); filter KC15 (3, dotted line). In the inset the spectral transmittance of the filters is depicted.

of the number of the associated trapping centres or the luminescence centres. However, the intensity of the red luminescence in the quenched MgO-A crystals with weak TL peaks in the 550–750 K temperature region was about twice higher, when compared with the untreated MgO-A crystals with intensive TL peaks in this temperature region. Consequently, the quenching destroys trapping centres, not luminescence centres. The search for a suitable quenching regime will be continued.

CONCLUSIONS

The investigation shows that a selective detection of

fast neutrons in mixed neutron–gamma fields, based on the registration of interstitial-vacancy processes in MgO by thermoluminescence, is possible. The sensitivity of such detectors is, however, still low but it can be improved by selecting MgO crystals with more effective centres of hole recombination luminescence and with a lower level of background high-temperature thermoluminescence.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported in part by the Estonian Science Foundation (grant 3867) and by the Latvian Council of Science (grant no 96.0412).

REFERENCES

1. Ritz, V. H. and Attix, F. H. *Fast-neutron Dosimetry using F Centers in MgO*. Appl. Phys. Lett. **23**, 166–168 (1973).
2. Lushchik, Ch., Dolgov, S., Kärner, T., Käämbre, H., Lushchik, A. and Savikhin, F. *Three Possible Versions of Luminescent Dosimetry of Fast Neutrons in Mixed Neutron-Gamma Fields*. In: Solid State Detectors of Ionizing Radiation, Eds. V. Kortov, V. N. Shulgin and A. Yu. Kuznetsov (Ekaterinburg: Ural State Techn. Univ.) pp. 13–29 (1998).
3. Halliburton, L. E. and Kappers, L. A. *Radiation-induced Oxygen Interstitials in MgO*. Solid State Commun. **26**, 111–114 (1978).
4. Kärner, T., Dolgov, S., Mironova-Ulmane, N., Nakonechnyi, S. and Vasil'chenko, E. *Anion Interstitials in Neutron-irradiated MgO Single Crystals*. Radiat. Meas. (in press) (2001).
5. Luthra, J. M., Sathyamoorthy, A. and Gupta, N. M. *A Thermoluminescence Study of Defect Centres in MgO*. J. Lumin. **15**, 395–404 (1977).
6. Makletsov, A. A., Ulmanis, U. A. and Schilihta, G. A. *Effective Cross-sections for the Atom Displacement by Electrons, Neutrons and Gamma-irradiation in Knock-on Processes* (in Russian) (Institute of Physics, Latvian Academy of Science, Salaspils) (1984).
7. Hughes, A. E. *Production of Oxygen Vacancies by Elastic Collisions in Alkaline Earth Oxides*. J. Phys. **34**, C9-515-C9-519 (1973).
8. Kärner, T., Dolgov, S., Kirm, M., Liblik, P., Lushchik, A., Maaros, A. and Nakonechnyi, S. *Electronic Excitations and Luminescence in MgO:Ge Single Crystals*. Nucl. Instrum. Methods **B166–167**, 232–237 (2000).

S.A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner,
P. Liblik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, Luminescence of $[\text{Be}]^+$ centre in $\text{MgO}:\text{Be}$,
Radiation Measurements **38**, 699–702, 2004.



Luminescence of $[\text{Be}]^+$ centre in $\text{MgO}:\text{Be}$

S.A. Dolgov^{a,1}, V. Isakhanyan^b, T. Kärner^{a,*}, P. Liblik^a, A. Maaros^a, S. Nakonechnyi^b

^a*Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, Tartu 51014, Estonia*

^b*University of Tartu, Ülikooli 18, Tartu 51014, Estonia*

Received 24 October 2003; received in revised form 24 October 2003; accepted 20 December 2003

Abstract

Doping of MgO single crystals with Be results in the formation of numerous Be-containing paramagnetic centres, easily detectable by EPR, and creates an intensive luminescence band at 6.2 eV, observable at $T < 200$ K, and gives rise to new thermoluminescence peaks at 147 and 190 K. A paramagnetic centre with a rhombic symmetry that decays at 160 K was identified as a $[\text{Be}]^+$ (i.e. $\text{O}^- - \text{Be}^{2+}$) centre—a hole trapped by O^{2-} lattice ion near a Be^{2+} perturbing defect. The luminescence excitation and isochronal annealing studies led to the conclusion that the 6.2 eV luminescence arises at the radiative decay of electron excitations near Be^{2+} . These excitations can be created at the recombination of electrons with the holes localised in the $[\text{Be}]^+$ centres, at the recombination of holes with the electrons trapped in the Be^{1+} centre or at a direct excitation of oxygen near the Be^{2+} ion.

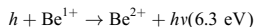
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Luminescence; Defect centres; EPR; MgO

1. Introduction

It is generally accepted that in MgO self-trapping of holes does not take place. However, holes are easily trapped on the oxygen ions located adjacent to cation vacancies (the so-called V centres) or monovalent cations ($[\text{Li}]^0$ -type centres; the upper index shows the effective charge of the centre). To understand the hole trapping process in MgO and, especially, the absence of self-trapping, the investigation of the centres, where the hole is trapped near impurity cations isoelectronic to Mg^{2+} and the interaction between the trapped hole and the adjacent cation is not mainly electrostatic but is due to the deformation of the crystal lattice, is of great interest. Usually these hole centres can readily be observed by EPR and their luminescence is a sensitive means for investigating their physical properties. Because of this, since a long time ago there have been attempts to dope MgO with isoelectronic impurities such as Be, Ca, Sr.

It was shown by Laciš and Valbis (1979) that in Be-doped MgO epitaxial layers an intensive VUV luminescence appeared at 6.3 eV. A quenching of this luminescence took place in the temperature range of 100 to 200 K. The authors proposed that the luminescence arises at the recombination of holes with the electrons trapped by Be^{2+} ions



but they also did not exclude the possibility of a hole trapping by the Be^{2+} ions because of a possible off-centre position of small Be^{2+} ions in cation sites, and a subsequent electron recombination luminescence. Later, along with the 6.25 eV luminescence band in Be-doped MgO samples, a 6.8 eV band in the Ca doped-MgO single crystals has been found (Feldbakh et al., 1984). The latter was interpreted as a luminescence of small radius excitons bound on a Ca^{2+} defect. This interpretation has also been confirmed by the discovery of a 47 K thermoluminescence (TL) peak in MgO:Ca single crystals (Kärner et al., 1984). The peak was ascribed to a thermal release of holes bound to Ca^{2+} . However, in spite of the corresponding efforts, neither Be^{1+} nor $[\text{Ca}]^+$ ($\text{Ca}^{2+-\text{O}^-}$) centre have been found by EPR.

* Corresponding author. Tel.: +37-274-28946; fax: +372-7-383033.

E-mail address: tiit@fi.tartu.ee (T. Kärner).

¹ Also correspond to.

The growth of Be-doped MgO single crystals opened new possibilities for the investigation of the defect centres induced by this impurity. Some results of the EPR investigation of these crystals have already been reported (Dolgov et al., 2002; Kärner et al., 2003). Preliminary results regarding the $[\text{Be}]^+$ centre—a hole trapped by the Be^{2+} ion, substituting Mg^{2+} —were also given. In this paper we report further results of the investigation of these centres with an emphasis on the luminescent properties.

2. Experimental

The MgO:Be single crystals were grown at the Institute of Physics, University of Tartu, by a variation of arc fusion technique (Maaros, 1982). The details of the crystal growth are given elsewhere (Kärner et al., 2003). As a result, crystals up to $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ were formed. An average content of the most common transition metal impurities in these crystals was about 10 ppm. The estimated content of Be in the MgO:Be crystals was about 100 ppm.

Cathodoluminescence of MgO:Be was investigated at 10 K by means of a double-vacuum monochromator, employing a double Johnson–Onaka system (spectral resolution 0.15 nm). The luminescence was excited by an electron beam (6 keV, 0.1–150 $\mu\text{A cm}^{-2}$). The excitation spectra were measured by a VMR-2 vacuum monochromator and a hydrogen discharge lamp. The thermoluminescence of the samples was recorded after their X-irradiation at 77 K using an experimental set-up consisting of a nitrogen cryostat and an SPM-2 monochromator. Linear heating was achieved with the help of an ITC4 temperature controller.

The EPR spectra were measured with an X-band (9.928 GHz) ERS 231 spectrometer. A continuous-flow helium cryostat (Oxford Instruments, ESR900) was used to maintain the samples at the necessary temperature. Pulse annealing of the samples was carried out to determine the thermal stability of the observed EPR-active centres. On pulse annealing the crystals were retained, after a fast heating up, for 2 min at the required temperature and then cooled down to the measurement temperature. The measured EPR spectra were analysed using Computer Program EPR-NMR (Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Canada, 1993).

3. Experimental results

When MgO:Be crystals are subjected to X-irradiation, several new paramagnetic centres are formed. One of them— $\text{V}_{\text{OH-Be}}$ centre (linear defect $\text{Be}^{2+}-\text{O}^- - \text{v}_c - \text{OH}^-$)—has been described earlier (Dolgov et al., 2002; Kärner et al., 2003). Besides the $\text{V}_{\text{OH-Be}}$ and V_{OH} centres, there the EPR spectra of the centres can be observed, whose physical properties (g -factor, temperature dependence etc.) resemble those of the V_{OH} centre. Some of them show a

characteristic Be super-hyperfine (shf) structure. The intensity of these lines is about an order of magnitude lower than the intensity of the V_{OH} centre. In the vicinity of the V_{OH} centre EPR spectrum, the most intensive was the line without any visible shf structure whose thermal stability was close to that of the $[\text{Be}]^+$ centre. Because of a great number of overlapping spectral lines we could not identify this defect. The symmetry of the centre was tetragonal with $g_{\perp} = 2.0446$.

At temperatures $T < 40 \text{ K}$, in the crystals X-irradiated at 77 K the EPR spectrum of the $[\text{Be}]^+$ centres is observed. This spectrum also reveals the characteristic four-line structure. The paramagnetic resonance spectrum of this centre can be followed in the temperature range of 4–40 K and is best observed at 4 K and at high microwave powers ($> 1 \text{ mW}$) when the EPR spectra of all other paramagnetic centres are already saturated. An EPR spectrum of the $[\text{Be}]^+$ centre measured at 4 K is shown in Fig. 1. The crystal was previously X-irradiated at 77 K; the orientation of the magnetic field \mathbf{B} was perpendicular to a $\{001\}$ crystal axis and formed an angle 32° to a $\langle 100 \rangle$ crystal axis. At this particular orientation the spectrum consisted of six groups of lines, with four partially resolved lines in every group. The distance between the lines in the low-field group was about 0.055 mT. In addition to the spectral lines mentioned above, heavily saturated lines of the V_{OH} centre were visible. The position of these lines was used as a benchmark to determine the g -factor of the centre and the orientation of the crystal in an external magnetic field \mathbf{B} .

In Fig. 2 the cathodoluminescence spectrum of the MgO:Be single crystal, measured at 10 K is depicted. The 2.9 eV band of blue luminescence is present in all MgO luminescence spectra. Its nature is not quite clear yet but its intensity increases at the deformation of the crystal and it is believed (Chen et al., 1975) to arise at the radiative decay of

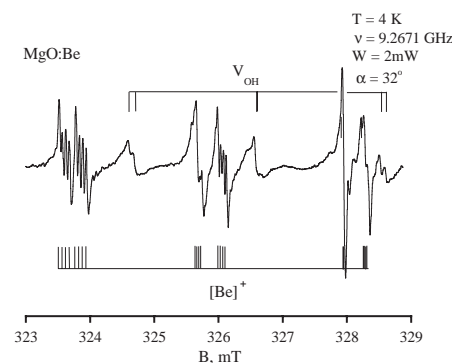


Fig. 1. EPR spectrum of $[\text{Be}]^+$ centres at 4 K. Magnetic field \mathbf{B} lies in a $\{001\}$ plane and makes an angle of 32° with a $\langle 100 \rangle$ crystal direction. In addition to the $[\text{Be}]^+$ spectrum, the lines of a heavily saturated V_{OH} centre are visible.

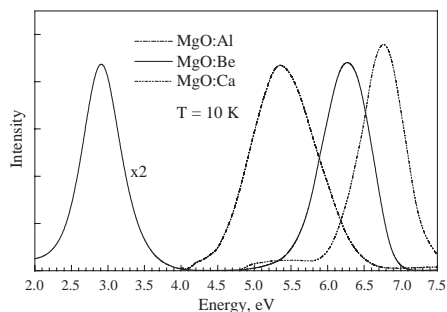


Fig. 2. Cathodoluminescence of MgO crystals doped with Al, Be, Ca at 10 K.

electronic excitations near the vacancy complexes created at the deformation. The main peak in the cathodoluminescence spectrum lies at 6.2 eV and is observed only in the MgO crystals doped with Be. Below we provide evidence that this luminescence is a result of the radiative decay of small radius excitons bound to Be^{2+} . This mechanism is also responsible for the VUV recombination luminescence in the MgO crystals doped with Al (Kalder et al., 1976; Williams et al., 1979) and Ca (Feldbakh et al., 1984). For comparison, the cathodoluminescence spectra of MgO:Al and MgO:Ca single crystals, measured at the same conditions, are given.

The thermal decay of the 6.2 eV luminescence is shown in Fig. 3. In this figure thermoluminescence curves and the thermal stability of various defect centres, detected by their EPR signals, are also given. The TL curves were measured,

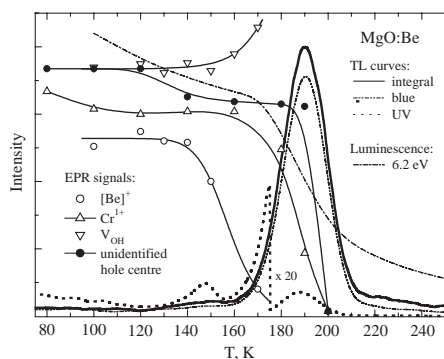


Fig. 3. Thermoluminescence of MgO:Be recorded at 2.9 eV ("blue") and 5.8 eV ("VUV"), thermal quenching of the 6.2 eV luminescence, and isochronal annealing of the EPR signals of various defect centres.

recording the luminescence in the whole spectral range (integral curve) and in the two main luminescence peaks: 2.9 eV ("blue") and 6.2 eV ("VUV"). Besides the TL peaks at 147 and 190 K, two more TL peaks at about 330 and 380 K were observed. These peaks are connected with the thermal destruction of the V_{OH} and $\text{V}_{\text{OH}} - \text{Be}$ centres, respectively, and are of no interest for this paper, so we have omitted them. The thermal stability of the centres, shown in Fig. 3, was measured using the pulse annealing technique, described above.

4. Discussion

4.1. Interpretation of the EPR data

The EPR spectrum and its angular dependence can be described using the following spin Hamiltonian:

$$H = \beta \mathbf{SgB} + hSA_{\text{Be}}I_{\text{Be}} - g_{\text{Be}}\beta_N \mathbf{BI}_{\text{Be}},$$

where $S = \frac{1}{2}$ and $I_{\text{Be}} = \frac{3}{2}$. A least-squares fitting of the calculated spectrum to the experimental data gave the following parameters of the spin Hamiltonian:

$g_X = 2.0465 \pm 0.0002$, $g_Y = 2.0447 \pm 0.0002$, $g_Z = 2.0045 \pm 0.0002$, $A_{\text{Be}X} = 1.64 \pm 0.05$ MHz, $A_{\text{Be}Y} = 1.49 \pm 0.05$ MHz, $A_{\text{Be}Z} = 0.08 \pm 0.05$ MHz. The orientation of the XYZ axes in relation to the crystal axes is as follows: X-axis coincides with a (110) crystal direction, Z and X axes lie in a {110} plane and are deflected by 2.42° from, respectively, (001) and $(1\bar{1}0)$ directions. The symmetry group of the defect is C_s . If the magnetic field lies in a {100} plane, it gives six non-equivalent possible orientations of the defect with respect to the orientation of the external magnetic field \mathbf{B} and six line groups in the EPR spectrum. All these data, plus a positive g factor shift from the free electron g factor value, the number of shf lines, the magnitude of shf splitting, the symmetry of the centre, the temperature of its thermal destruction, unambiguously indicate that the observed spectrum belongs to a linear defect $\text{Be}^{2+}-\text{O}^-$ ($[\text{Be}]^+$ centre). A detailed analysis of these data, an account of which is given elsewhere (Dolgov et al., 2003), shows that in the $[\text{Be}]^+$ centre the Be^{2+} ion, substituting Mg^{2+} cation, because of its significantly smaller ionic radius (0.059 nm against 0.086 nm for Mg^{2+}), is shifted along a (111) crystal direction into an off-centre position. However, contrary to some other analogous centres and contrary to our preliminary erroneous information (Kärner et al., 2003), in the range of temperatures where the spectrum is still observable (up to 60 K) we did not observe a motional averaging of its EPR spectrum due to a hopping movement of the Be^{2+} ion between its non-equivalent positions.

4.2. $[\text{Be}]^+$ centre-related luminescence

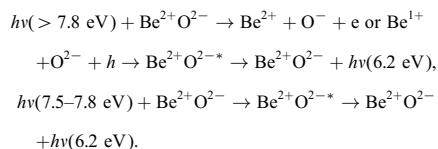
Taking into account that the $[\text{Be}]^+$ centres are stable up to $T = 160$ K (see Fig. 3), it seems reasonable to pro-

pose that the 6.2 eV luminescence in the Be-doped MgO, the quenching of which begins at the same temperature, arises at the recombination of a conduction electron with the holes localised near Be^{2+} . This is supported by the presence of a 147 K peak on the UV TL curve, recorded at 6.2 eV. This peak exists only in the Be-doped samples and in Be-doped powder samples (however, not in single crystals) we observed a simultaneous growth of the intensity of Cr^{1+} electron centre and decay of V_{OH} electron centres at this temperature. Therefore, the 6.2 eV thermoluminescence is created at the thermal release of electrons. The same mechanism of luminescence is also active in the case of 5.1 eV luminescence in Al-doped MgO and 6.8 eV luminescence in Ca-doped MgO. The relative shift of these luminescence bands reflects a changing depth of the hole trapping centres (mainly Coulombic in its nature in the case of MgO:Al where the hole in the V_{Al} centre is bound to a cation vacancy; in the MgO:Be the hole is attracted by a dipole created by the Be^{2+} ion in an off-centre position), and the changing energy of the resulting electron excitation. In all these cases the temperature of the thermal quenching of the luminescence follows the thermal destruction of the centres, determined by EPR.

It is, however, possible that the 6.2 eV luminescence also arises at the recombination of holes with Be^{1+} centres. The TL peak of UV luminescence at 147 K can be caused by the thermal destruction of Be^{1+} centres. This process can also cause the decline of the intensity of the 6.2 eV luminescence in this temperature region, visible in Fig. 3.

The measurement of the excitation spectra of the 6.2 eV luminescence showed that the luminescence could be excited in the whole region of photon energies where the energy of exciting photons is large enough to create excitons or electron–hole pairs ($h\nu > 7.65$ eV). Besides, in the excitation spectrum there was a low-intensity band on the low-energy slope of exciton absorption at about 7.5 eV. The VUV-irradiation in this absorption band also resulted in a relative growth of the intensity of the beryllium-induced TL peaks at 147 K (Be^{1+} centre) and 380 K ($V_{\text{OH}} - \text{Be}$ centre). We attribute this 7.5 eV excitation band to the excitation of the oxygen ions near the Be impurity.

Therefore, we propose that the mechanism of 6.2 eV luminescence in BeO is as follows:



Because of the numerous centres decaying in the temperature region 150–180 K, the exact temperature and even the mechanism of the thermal destruction of the $[\text{Be}]^+$ centres is not clear. The dominant TL peak at ~ 187 K is created at the thermal destruction of both Cr^{1+} and the unidentified hole centre(s) and is shifted about 30 K relative to the

$[\text{Be}]^+$ decay temperature. The destruction of the $[\text{Be}]^+$ centres may take place due to the recombination with the electrons liberated from Be^{1+} centres; however, simultaneous with the decay of $[\text{Be}]^+$ centres we observed the growth of V_{OH} hole centres. Further investigation is needed to clarify this question.

5. Conclusions

In Be-doped MgO crystals at 80 K X-irradiation, $[\text{Be}]^+$ centres (a hole trapped by an impurity Be^{2+} ion) and, possibly, Be^{1+} centres are formed. The VUV luminescence band at 6.2 eV arises either at the recombination of conduction electrons with the $[\text{Be}]^+$ centres or at the recombination of holes with Be^{1+} centres or at the direct excitation of the oxygen ions close to the Be impurity. The quenching of this luminescence at $T < 200$ K correlates with the thermal destruction of these defect centres at 147 K (Be^{1+} centre) and 160 K ($[\text{Be}]^+$ centre).

Acknowledgements

This work was supported by the Estonian Science Foundation (Grant No. 5027).

References

- Chen, Y., Abraham, M.M., Turner, T.J., Nelson, C.M., 1975. Luminescence in deformed MgO, CaO and SrO. *Philos. Mag.* 32, 99–112.
- Dolgov, S.A., Isakhanyan, V., Kärner, T., Maaros, A., Nakonechnyi, S., 2002. $V_{\text{OH-Be}}$ —a new and unusual member in the family of V centres. *J. Phys. Condens. Matter* 14, 8881–8888.
- Dolgov, S.A., Isakhanyan, V., Kärner, T., Maaros, A., Nakonechnyi, S., 2003. EPR of $[\text{Be}]^+$ centre in MgO:Be. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 6871–6878.
- Feldbakh, E.Kh., Lushchik, Ch.B., Kuusmann, I.L., 1984. Coexistence of large- and small-radius excitons bound on defects in solids. *JETP Lett.* 39, 61–64.
- Kalder, K.A., Kärner, T., Lushchik, Ch.B., Malysheva, A.F., Milenina, R.V., 1976. Short-wave luminescence of MgO crystals. *Zh. Prikl. Spektrosk.* 25, 639–644.
- Kärner, T., Malysheva, A.F., Tazhigulov, B.T., 1984. A search of self-trapping of electrons and holes in MgO, MgO–Be and MgO–Ca crystals. *Trudy IF AN Est.SSR* 55, 217–232 (in Russian).
- Kärner, T., Dolgov, S.A., Isakhanyan, V., Maaros, A., Nakonechnyi, S., 2003. Paramagnetic centres in Be-doped MgO single crystals. *Radiat. Eff. Defects Solids* 158, 163–166.
- Lacis, I.E., Valbis, J.A., 1979. Vacuum-ultraviolet luminescence of Be-doped MgO epitaxial layers. *Phys. Stat. Sol. (B)* 95, K21–K26.
- Maaros, A., 1982. High-purity MgO and MgO–Al single crystals. *Trudy IF AN Est. SSR* 53, 49–56 (in Russian).
- Williams, R.T., Williams, J.W., Turner, T.J., Lee, K.H., 1979. Kinetics of radiative recombination in magnesium oxide. *Phys. Rev. B* 20, 1687–1699.

S. Dolgov, E. Feldbach, A. Kärkkäinen, 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.

Low-temperature (4–295 K) thermoluminescence of pure and Ca-doped MgO single crystals

S. Dolgov, E. Feldbach, A. Kärkkänen, T. Kärner*, P. Liblik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi

Institute of Physics, University of Tartu, 142 Riia, Tartu 51014, Estonia

Received 16 July 2004, revised 26 October 2004, accepted 26 October 2004

Published online 20 January 2005

PACS 67.40.Yv, 71.35.Aa, 78.55.Hx, 78.60.Kn

A comparative study of cathodoluminescence and thermoluminescence of MgO and MgO:Ca single crystals at temperatures 3.9–295 K has been performed. The results strongly support that shallow hole trapping centres in the form of $[\text{Ca}]^+$ (Ca^{2+}O^- complexes) are created in MgO:Ca under irradiation. These centres decay thermally at 58 K. The 6.8 eV emission, observable in MgO, especially in Ca-doped MgO crystals, is caused by the recombination of electrons with the holes localised in these centres.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Thermoluminescence (TL) of simple oxides in the temperature region of 77–775 K has been thoroughly investigated. The TL at temperatures below 77 K, related to shallow trapping centres, has been significantly less examined [1, 2]. At the same time, these few works have shown, that at low temperatures, thermal destruction of several trapping centres takes place. The centres formed by trapping holes on the lattice oxygen ions disturbed by near-lying impurities are of special interest because their investigation can shed light on the absence of self-trapping of holes and excitons in MgO and, possibly, CaO. Among them, the most interesting is, probably, the presumed Ca^{2+}O^- centre in MgO (a hole trapped near an impurity calcium cation) – the closest analogue to a self-trapped hole in MgO [2].

The elucidation of the exact nature of this centre is especially important because of a long-time controversy about the origin of the 6.8 eV luminescence in MgO. According to one point of view, it arises at the radiative decay of relaxed free excitons [3], according to another [4] – at the decay of small radius excitons bound on a Ca^{2+} defect. The last standpoint is supported by the observation that the 6.8 eV luminescence is the strongest in the MgO crystals intentionally doped with Ca. An identification of a TL peak related to the thermal decay of the Ca^{2+}O^- centres, would strongly support the second mechanism of the 6.8 eV luminescence. In this paper we present the results of the comparative cathodo- and thermoluminescence measurements of pure and Ca-doped MgO single crystals.

2 Experimental The MgO and MgO:Ca single crystals were grown at the Institute of Physics, University of Tartu, by a variation of arc fusion technique. The starting material was a mixture of high-purity (99.9%) MgO and CaCO_3 powders. The concentration of CaCO_3 in the starting mixture was about 0.1 mol%. The mixture was carefully stirred, dried and compressed under a pressure of 9×10^7 Pa. The MgO and MgO:Ca crystals were grown in a carbon arc furnace with two spectrographic-grade graphite electrodes. The stainless-steel furnace reactor was water-cooled, and the mixed and pressed MgO- CaCO_3 powder was melted during 1 h, using an arc current of up to 300 A and voltage 70 V. In the course of

* Corresponding author: e-mail: tiit.karner@ut.ee, Phone: +372 7 428 946, Fax: +372 7 383 033

cooling, crystals of up to $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$ were formed. The crystals were relatively fragile and hard to cleave. An average content of the most common transition metal impurities in these crystals was about 10 ppm. The estimated content of Ca in the MgO:Ca crystals was 150 ppm. The content of Ca in the high-purity MgO powder was about 10 ppm.

The cathodoluminescence of MgO:Ca was investigated at 6 K by means of a double-vacuum monochromator, employing a double Johnson-Onaka system (spectral resolution 0.5 nm). The luminescence was excited by an electron beam (20 keV, $0.1\text{--}1 \mu\text{A mm}^{-2}$). The thermoluminescence of the samples was recorded after their X-irradiation at 3.9 K using an experimental set-up consisting of an Oxford Instruments OptistatCF He cryostat and a Hamamatsu H6240 photon counting system. Linear heating with a rate of 10 deg/min was achieved with the help of an ITC5025 temperature controller. A grating monochromator or optical filters were used to record TL in a selected spectral region.

3 Results and discussion In Fig. 1 the cathodoluminescence spectra of the nominally pure and Ca-doped MgO crystals are presented. In order to make the comparison of the two spectra easier, a 30 times magnified MgO luminescence spectrum is also given. The position of the emission band under discussion in the MgO:Ca spectrum is 6.75 eV. In the undoped MgO crystals, the luminescence in this spectral region is much less intensive and contains a dominating $\sim 6.9 \text{ eV}$ emission band overlapping the 6.75 eV luminescence. The temperature dependence of this 6.9 eV luminescence is reversed to that of the 6.75 eV one, with its origin being unclear. The nature of the other two emission bands visible in Fig. 1 is well established. The narrow peak of luminescence at 7.5–7.8 eV, the so-called edge-emission, is the emission of free excitons and the excitons weakly bound to various impurities [5], and the peak at about 5.3–5.4 eV is due to a recombination of electrons with the holes, localised at cation vacancies (the so-called V-type centres) [1]. In the visible part of the luminescence spectrum, not depicted in this figure, there is another intensive band of luminescence at 2.9 eV. This band can be observed both in pure and doped MgO crystals, whereas it is the strongest in plastically deformed crystals and is believed to be associated with high-order vacancy complexes [6]. Earlier investigations have shown that it arises mainly in hole recombination processes.

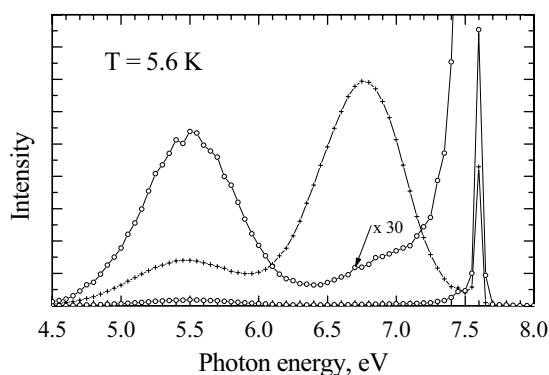


Fig. 1 Cathodoluminescence of MgO (o) and MgO:Ca (+) single crystals at 5.6 K.

In Fig. 2 the TL curves of the pure (1) and the Ca-doped (2) MgO crystals are shown together with a temperature dependence of the 6.75 eV (3) and 6.9 eV (4) emission bands (see inset). The solid lines

represent the TL curves recorded using an integral emission, whereas the dashed black curve was measured recording the 2.9 eV visible emission, and the dotted curve using 5.5 eV UV emission. The spectrally resolved TL curves are given only for the low-temperature peaks.

X-ray irradiation of MgO:Ca single crystals resulted in an intensive long-lived afterglow in the UV spectral region (5.3 eV spectral band). After 3 min X-irradiation at 3.9 K (absorbed dose 160 Gy), the luminescence can be followed for hours. The intensity of the afterglow in the case of pure MgO is more than an order of magnitude lower than in the case of MgO:Ca. The decay of the afterglow in undoped MgO follows the well-known power law, characteristic of tunnelling luminescence, whereas in MgO:Ca, the shape of the decay curve is more complex. However, the calculated dependence of the relative number of tunnelling centres on the logarithm of time $n(t)/n(0) = f(\log(t))$ is linear in both cases, that, according to [7] is characteristic of a random distribution of equal numbers of donor and acceptor centres.

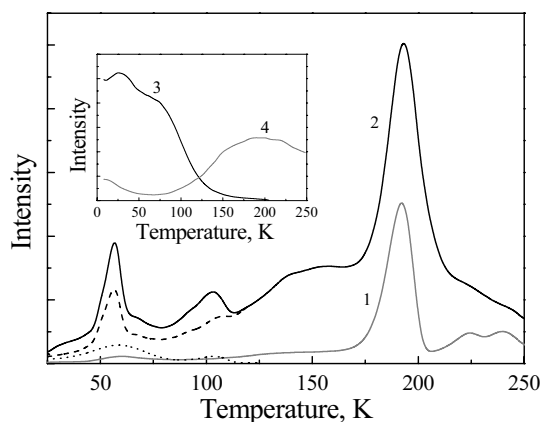


Fig. 2 Thermoluminescence of MgO (1) and MgO:Ca (2: solid line – integral emission, dashed line – 2.9 eV, dotted line – 5.4 eV emission) single crystals. In the inset – thermal decay of MgO:Ca 6.75 eV emission (3) and MgO 6.9 eV emission (4).

As it follows from Fig. 1, the doping of MgO with Ca diminishes the intensity of the edge luminescence and raises the intensity of the UV emission bands at 5.5 and, especially, at 6.75 eV. The UV luminescence of MgO in the 5–6 eV spectral region is well understood. It has been shown [8] that this luminescence arises at the recombination of electrons with the holes, tightly bound at the vacancies (so-called V centres) or other aliovalent impurities, e.g. Li^+ ($[\text{Li}]^0$ centres). It was found [9] that the recombination kinetics can be described as a tunnelling recombination between randomly distributed hole traps (V centres) and the electron centres whose nature remains unclear. All these hole centres are detected and identified by EPR. The thermal stability of the hole centres has been studied, their thermal destruction is accompanied by a 2.9 eV thermoluminescence peak. The thermal decay of the UV emission, however, is usually shifted to higher temperatures. The magnitude of the shift depends on the type of the hole centre.

The position of the UV emission band depends on the type of the hole centre: the shallower the centre, the higher the energy. The shallowest hole trapping centres can be expected in the MgO crystals doped with isovalent, especially isoelectronic impurities, because in this case the potential well for the hole is mainly due to the deformation of the crystal lattice near the impurity and not due to coulombic forces. In the MgO crystals doped with Be, a hole trapped near the Be^{2+} ion (Be^{2+}O^- or $[\text{Be}]^+$ centre) has been discovered [10]. The thermal destruction of this centre, measured by annealing of its EPR signal, takes

place at ~160 K. The doping of MgO with Be gives rise to an intensive UV emission, the maximum of the band lies at 6.2 eV. The thermal quenching of this luminescence occurs at 200 K.

On this basis, it is reasonable to suppose that an introduction of Ca ions into MgO actually generates trapping centres for the holes that are responsible for the observed 6.75 eV luminescence. A substitutional Ca^{2+} must certainly be a shallower hole trapping centre than Be^{2+} where the noncentral position of the small Be^{2+} ion in a cation site gives rise to a electric dipole, additionally binding the hole. Therefore, in Ca-doped MgO crystals, a shift of the luminescence maximum to higher energies, if compared to MgO:Be, is expected. The creation of a large number of additional hole traps opens a new additional path of recombination and leads to the observed decrease of the intensity of the edge luminescence. The increased intensity of the afterglow in the MgO:Ca crystals, and the complex structure of its thermal dependence also show that doping with Ca creates additional shallow trapping centres in MgO. The behaviour of the afterglow, however, needs a further and more detailed investigation.

The thermal stability of the hole centres responsible for the UV luminescence varies from 420 K for V centres to 230 K for $[\text{Li}]^0$ and 160 K $[\text{Be}]^+$ centres [1]. For shallower centres, responsible for the 6.75 eV emission, the temperature of the thermal decay of the centres must be considerably lower. From the TL curves of the MgO:Ca and MgO crystals (Fig. 2), it can be seen that doping with Ca gives rise to two well-defined TL peaks: at 100 K and, especially, at 58 K. Measuring the emission spectra in TL peaks and comparing the TL curves recorded in different spectral regions (see Fig. 2), we see that both peaks are built up mainly from the visible emission, the UV emission forming a wider diffuse background. As it was said already, the visible emission is created mainly in the hole recombination processes, the UV emission, however, arises at the recombination of moving electrons with the localised holes. Therefore, both at 58 and 100 K, a thermal destruction of hole centres takes place. The two-step thermal quenching of UV luminescence (see inset of Fig. 2) shows that both these centres are responsible for the 6.75 eV emission. The relative intensity of the 58 and 100 K TL peaks varies from sample to sample, in some samples the intensity of the 100 K peak being considerably lower. Because of this, and taking into account the well-defined contour of the 58 K TL peak, if compared to the 100 K one, we suppose that the 58 K TL peak is related to the release of holes from single Ca ions (proper $[\text{Ca}]^+$ centres), the 100 K peak, however, is related to the thermal destruction of $[\text{Ca}]^+$ centres disturbed by various near-lying defects.

4 Conclusion The results of our investigation strongly support the position that an introduction of Ca ions into MgO creates shallow hole trapping centres in the form of $[\text{Ca}]^+$ (Ca^{2+}O^- complexes) that decay thermally at 58 K, and the 6.75 eV emission is created at the recombination of electrons with the holes localised in these centres. However, the conclusive proof of this standpoint would be an EPR detection of the $[\text{Ca}]^+$ centres. The EPR investigation of $[\text{Be}]^+$ centre in MgO:Be suggests [10] that to detect the $[\text{Ca}]^+$ centres by EPR, temperatures below 4.2 K are needed.

Acknowledgements This work was supported by the Estonian Science Foundation (Grant No. 5027).

References

- [1] T. Kärner, A. F. Malysheva, A. A. Maaros, and V. V. Myurk, *Sov. Phys. – Solid State* **22**, 684 (1980).
- [2] T. Kärner, A. F. Malysheva, and B. T. Tazhigulov, *Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk Est.SSR* **55**, 217 (1984).
- [3] Z. Rachko and J. Valbis, *phys. stat. sol. (b)* **93**, 161 (1979).
- [4] E. Feldbach, Ch. B. Lushchik, and I. Kuusmann, *JETP Lett.* **39**, 61 (1984).
- [5] E. Feldbach, I. Kuusmann, and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **24/25**, 433 (1981).
- [6] Y. Chen, M. M. Abraham, T. J. Turner, and C. M. Nelson, *Philos. Mag.* **32**, 99 (1975).
- [7] V. N. Parmon, R. F. Hairutdinov, and K. I. Zamaraev, *Fiz. Tverd. Tela* **16**, 2573 (1974).
- [8] K. A. Kalder, T. Kärner, Ch. B. Lushchik, A. F. Malysheva, and R. V. Milenina, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **25**, 639 (1976).
- [9] R. T. Williams, J. W. Williams, T. J. Turner, and K. H. Lee, *Phys. Rev. B* **20**, 1687 (1979).
- [10] S. A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, and A. Maaros, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2871 (2003).

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.

Low-temperature excitonic, electron–hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals

S Nakonechnyi^{1,2}, T Kärner¹, A Lushchik^{1,2,3}, Ch Lushchik¹, V Babin¹,
E Feldbach¹, I Kudryavtseva¹, P Liblik¹, L Pung² and E Vasil'chenko¹

¹ Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

² Department of Physics, University of Tartu, Tähe 4, 51010 Tartu, Estonia

E-mail: luch@fi.tartu.ee (A Lushchik)

Received 11 July 2005, in final form 28 September 2005

Published 14 December 2005

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/18/379

Abstract

The emission spectra and the excitation spectra of various emissions have been measured in LiF crystals at 9 K using VUV radiation of 10–33 eV. In contrast to the luminescence of self-trapped excitons (3.4 eV), the efficiency of several extrinsic emissions (4.2, 4.6 and 5.8 eV) is very low in the region of an exciton absorption (12.4–14.2 eV). A single exciting photon of 28–33 eV is able to create a primary electron–hole (e–h) pair and a secondary exciton. The tunnel phosphorescence has been detected after the irradiation of LiF by an electron beam or x-rays at 6 K, and several peaks of thermally stimulated luminescence (TSL) at 12–170 K appeared at the heating of the sample. It was confirmed that the TSL at 130–150 K is related to the diffusion of self-trapped holes (V_K centres). The TSL peak at ~ 160 K is ascribed to the thermal ionization of F' centres. The TSL at 20–30 K and 50–65 K is caused by the diffusion of interstitial fluorine ions (I centres) or H interstitials, respectively. The TSL peak at ~ 13 K, the most intense after electron or x-irradiation, cannot be detected after LiF irradiation by VUV radiation, selectively forming excitons or e–h pairs. The creation of a spatially correlated anion exciton and an e–h pair is needed for the appearance of this peak: an exciton decays into an F–H pair, a hole forms a V_K and an electron transforms H into I (an F–I– V_K group is formed) or an F centre into a two-electron F' centre (an F' -H- V_K group). The analysis of the elementary components of the 9–16 K TSL showed that a phonon-induced radiative tunnel recombination of F' - V_K (5.6 eV), F–H (~ 3 eV) and F- V_K (3.4 eV) occurs within these groups.

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

1. Introduction

Face-centred LiF crystals built up of ions with a simple electron structure ($1s^2$ of Li^+ and $1s^2 2s^2 2p^6$ of F^-) have been thoroughly studied by theorists (see, e.g., [1, 2]). For a long time, LiF crystals have been used as optical materials with an extremely high transparency region (at 300 K up to 12 eV [3]), as tissue-equivalent dosimetric materials [4, 5] etc. In LiF, at 8–80 K, the creation energy of transverse and longitudinal anion excitons equals 13 and 13.8 eV, respectively, the value of the energy gap is $E_g \approx 14.5$ eV [3] and the creation energy of cation excitons is 62 eV [6]. So, the intrinsic electronic excitations (EEs) of LiF are located in a vacuum ultraviolet (VUV) spectral region and for a long time their study has been limited to room or higher temperatures because of the absence of optical windows which are transparent above 12 eV and are needed as the joint of an excitation source with a low-temperature cryostat. Only the usage of specially equipped beamlines at synchrotron radiation facilities (e.g., the Superlumi station at HASYLAB, Hamburg [7]) allowed us to extend the range of spectroscopic low-temperature investigations of EEs in LiF towards the VUV region.

The main aim of the present study is to obtain new data on low-temperature (5–200 K) physical processes at the irradiation of LiF single crystals by x-rays (~ 50 keV), electrons (1.5–30 keV) and photons of 6–40 eV. Of particular interest is the experimental separation of elementary stages of the low-temperature processes connected with the selective formation of excitons or electron–hole (e–h) pairs or under conditions of multiplication of EEs, when the absorption of an exciting photon causes the creation of both an e–h pair and a secondary anion exciton. A similar separation of excitonic and e–h processes was previously performed in alkali halides with smaller values of E_g (see [8–10] and references therein).

The investigation of excitonic and e–h processes under photoexcitation at low temperatures in LiF is only at its initial stage. However, a detailed study of LiF crystals x-irradiated at 15 K by means of the EPR method was carried out long ago. Känzig was the first to detect the EPR signal of self-trapped holes (V_K centres) in LiF [11]. It was shown that a self-trapped hole is defined as a F_2^- molecule located at two anion sites in a regular region of a crystal lattice. Similar to other face-centred alkali halides, a V_K centre in LiF is oriented along $\langle 110 \rangle$ [12]. The so-called H centre, which is Br_2^- or Cl_2^- molecule oriented along $\langle 110 \rangle$, located at an anion site and strongly interacting with two neighbouring halogen ions from an anion row, has been revealed by the EPR method in KBr and KCl crystals x-irradiated at 10 K [13]. In NaCl and NaF crystals with more close-packed lattices, an H centre—an anion interstitial neutral with respect to a regular lattice—is oriented along $\langle 111 \rangle$ [8, 14]. H centres have also been detected in LiF crystals irradiated at low temperatures. According to EPR and ENDOR data, the annealing of H centres oriented along $\langle 111 \rangle$ takes place at about 60 K in the most pure LiF crystals [15]. At the same time, the H_A (Na^+) centres (an H centre localized near a Na^+ impurity ion) with the orientation along $\langle 110 \rangle$ have been also detected in LiF [16]. So far, there are no reliable data on the optical characteristics of the so-called α centre (it exhibits the absorption of halogen ions surrounding an anion vacancy) and I centre (a fluorine ion located at an interstitial site). The point is that the corresponding spectral region of 9–11.8 eV adjacent to a fundamental absorption of LiF is usually ‘contaminated’ by optically active impurities such as Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , O^{2-} etc.

On this basis, in addition to standard methods of VUV spectroscopy connected with a detailed study of the reflection spectra of single crystals, we have widely used the highly sensitive luminescent methods, that allowed us to separate intrinsic, impurity and near-impurity emissions, as well as the methods of low-temperature thermoactivation spectroscopy based on the detection of thermally stimulated luminescence (TSL) and the thermal annealing of radiation-induced optical absorption or EPR signal connected with the presence of holes in

the irradiated LiF crystals. Particular emphasis has been put on the origin of an anomalously intense TSL peak at 12–13 K.

2. Experimental details

The main samples were three groups of nominally pure LiF single crystals. The LiF-1 crystals were grown by the Stockbarger method after a purification cycle involving manifold zone-melting. Such purification procedure allowed us to remove Na^+ , Cl^- , O^{2-} and OH^- impurities, while it was useless against Mg^{2+} ions. The LiF-2 samples were grown by the Kyropoulos method in an inert atmosphere from the salt having undergone chemical purification. These samples contain Na^+ , and a reduced number of Mg^{2+} impurity ions. The LiF-3 crystals were grown by the Stockbarger method from the salt containing Mg^{2+} and Ti^{3+} . It was possible to measure the transmission of the LiF-1 or LiF-2 samples (with a thickness of 0.8 mm) at 295 K in a spectral region up to 12 and 11.7 eV, respectively. A LiF:Na crystal (>100 ppm of Na^+) and a LiF:Mg,Ti standard dosimetric material (TLD-100, 100 ppm of Mg^{2+} and 10 ppm of Ti^{3+}) [4, 5] subsequently referred to as LiF-D were used in our experiments as well. High-temperature TSL (300–700 K) was measured for all types of samples, previously irradiated at 295 K, at a constant heating rate of $\beta = 2.86 \text{ K s}^{-1}$ in an atmosphere of flowing nitrogen, using a System 310 TLD reader. The most intense TSL was observed in LiF-3 and LiF:D samples, where the impurity centres are mainly responsible for high-temperature TSL.

The experiments with synchrotron radiation were mainly performed at the Superlumination station of HASYLAB at DESY, Hamburg (see [7] for details). The excitation spectra of various emissions (selected by a monochromator) were normalized to equal quantum intensities of synchrotron radiation falling onto a crystal. The reference signal for normalization was recorded from a sodium salicylate. The excitation spectra were measured for time-integrated luminescence as well as for the emission detected within one to three time windows (length $\Delta t = 0.3\text{--}198 \text{ ns}$) correlated with the excitation pulses (delayed by δt).

Cathodoluminescence spectra were measured in a wide spectral region of 1.5–12 eV at 6–300 K at the excitation by an electron gun (1–30 keV, 10–100 nA). The size of an electron beam spot was about $\sim 0.5 \text{ mm}^2$ and the typical thickness of a sample was about 0.5 mm. The cathodoluminescence was simultaneously detected by a two-channel system: in the short-wavelength region of 4–12 eV, a double vacuum grating monochromator employing a double Johnson–Onaka system (dispersion 0.167 nm mm^{-1}) and a photomultiplier R6838; in the region of 1.5–6.0 eV, a double prism monochromator and a Hamamatsu H6240 photon counting head. After the electron irradiation of a sample had been stopped, it was possible to register the TSL (for different emissions selected through a double prism monochromator) at the heating of the irradiated sample. Novel results on low-temperature TSL (5–300 K) were also obtained for the LiF crystals preliminarily irradiated by x-rays (W, 50 kV, 20 mA) or synchrotron radiation of 13–17 eV (HIGITY station of HASYLAB). TSL (integral or for a certain emission) was measured at the heating of the irradiated sample with a constant rate of $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ (x-irradiation, synchrotron radiation) or $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ (irradiation by electrons). By going up to a higher value of β , the maximum of the TSL peak undergoes a shift by 3–4 K in the temperature region of $\sim 40 \text{ K}$ and by 7–8 K in the region of 150 K.

The EPR spectra were measured with an X-band (9.93 GHz) ESR 231 spectrometer. A continuous-flow helium cryostat (Oxford Instruments, ESR900) was used to keep the samples at the necessary temperature. The thermal annealing of paramagnetic centres was measured in the regime of pulse heating (see section 4.1 for details).

3. Intrinsic and extrinsic luminescence in LiF

Similar to other alkali halides, the fast localization of the free mobile anion excitons, directly created at the photoexcitation of a pure LiF crystal, with the formation of self-trapped excitons (STEs) in a regular region of a lattice is caused by the self-trapping of a hole exciton component resulting in the formation of an X_2^- dihalide molecule located at two anion sites (see [8, 10, 17] and references therein). Three main channels of STE decay lead to (i) the emission of a typical luminescence, (ii) the formation of a phonon package, i.e. heat release, and (iii) the formation of a pair of Frenkel defects (usually an F–H pair) [8–10]. All three channels of STE decay at 5 K are thoroughly studied for KBr, RbBr, RbCl, NaCl, KI and RbI crystals, where the efficiencies for the radiative channel and for the channel with defect creation are comparable by the order of magnitude. In some crystals (NaI, NaBr), the radiative channel of STE decay is dominant at 5 K, while the efficiency of this channel, η_L , does not exceed 1% in KCl and RbCl. In LiF at 5 K, the energy of the direct optical formation of an anion exciton (~ 13 eV) has been determined from the reflection spectra (see, e.g., [3, 18, 19]) or the absorption spectra of LiF thin films [20]. A detailed analysis of radiative and non-radiative (with defect formation) channels of STE decay in LiF is far from being completed.

Several emission bands were detected in the region of 2–6 eV for a nominally pure LiF crystal (it is sure now that this crystal contains Mg^{2+} , Na^+ and Cl^- impurity ions) under x-irradiation at 5 K [21]. The emission band peaked at 3.4 eV was interpreted as the triplet emission of STEs [10, 21, 22]. The microstructure of triplet excitons (emission at ~ 3.4 eV) was thoroughly studied in LiF by the ODMR method [22, 23]. Later the emission bands at 4.6 and 5.8 eV were ascribed to the radiative decay of intrinsic STE in nominally pure LiF crystals irradiated by single pulses of 350 keV electrons, while the ~ 3.4 eV emission was considered as the impurity one [24]. In alkali halides, the separation of intrinsic and extrinsic emissions has usually been performed on the basis of low-temperature excitation spectra for various emissions in the purest samples. Unfortunately, the excitation spectra were not measured for the emissions tentatively ascribed in [21–24] to the STE luminescence of LiF.

Figure 1(a) presents the excitation spectra of 3.4 eV (365 nm) and 4.6 eV (270 nm) emissions measured in a spectral region of $h\nu_{exc} = 10$ –32 eV for a LiF-1 crystal (the purest crystal at our disposal) at 9 K. The 3.4 eV emission efficiency is particularly high at the excitation by photons of $h\nu_{exc} = 12$ –14.2 eV, i.e. in the region of the reflection peak (12.95 eV) connected with the direct optical formation of anion excitons. A deep dip at 12.5–13.5 eV in the excitation spectrum of 3.4 eV emission is partly caused by the higher values of reflection constants ($\sim 60\%$) with respect to those at 16–19 eV ($< 5\%$). In addition, the values of ε_2 (characterizes absorption) at 12.5–13.2 eV are of an order of magnitude as high as those at 16–19 eV [3] and the direct formation of excitons occurs in a thin crystal layer, where mobile excitons can interact with surface or near-surface defects and decay non-radiatively.

Figure 1(b) shows the emission spectra measured at the excitation of LiF-1 by synchrotron radiation of 12.9 eV at 9 K. The spectra were measured for a time-integrated (TI), fast (TW_f) and slow luminescence component (TW_s). The shape of the emission band with the maximum at 3.4 eV and bandwidth of 1 eV is practically the same for a TI signal and for the emission measured within time windows TW_f and TW_s ; the decay time of this emission significantly exceeds 200 ns. Our experimental data confirm that the 3.4 eV emission is originated from the triplet states of intrinsic STEs (see also [10, 21–24]). Besides the 3.4 eV emission band, the emission peaked at 4.6 eV can be detected at the excitation of LiF-1 by 16.2 eV photons, which generate separated electrons and holes (see figure 1(b)). The excitation spectrum for the 4.6 eV emission drastically differs from that for the triplet STE emission. The 4.6 eV emission can be efficiently excited by 10.0–12.2 eV photons (i.e. below the edge of fundamental absorption),

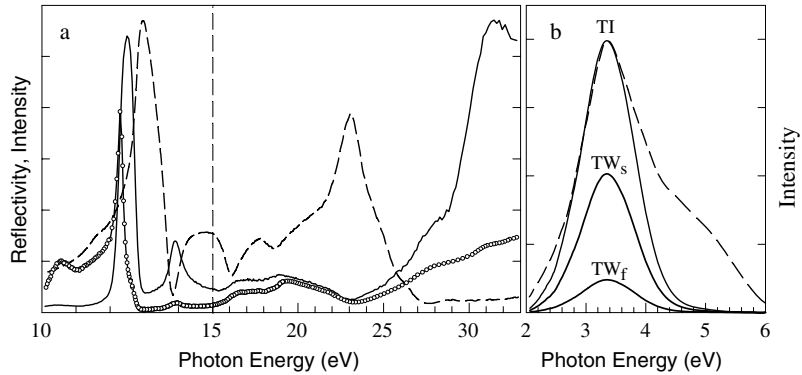


Figure 1. (a) Reflection spectrum (dashed line) and the excitation spectra of 3.4 eV (solid line) and 4.6 eV emissions (OO) measured for a LiF-1 crystal at 9 K. (b) Emission spectra of LiF-1 excited by synchrotron radiation of 12.9 eV (solid curves) at 9 K. The spectra were measured for a time-integrated (TI), fast (TW_f, $\Delta t = 26$ ns, $\delta t = 8$ ns) and slow component (TW_s, $\Delta t = 148$ ns, $\delta t = 52$ ns). The spectrum of the time-integrated emission under 16.2 eV photon excitation of LiF-1 at 9 K (dashed curve).

while the value of η_L is significantly lower in the region of exciton absorption ($h\nu_{\text{exc}} = 12.3$ – 14.5 eV). The efficiencies of both emissions are close to each other at $h\nu_{\text{exc}} = 19$ – 25 eV, while the values of η_L for 3.4 and 4.6 eV emissions drastically differ at $h\nu_{\text{exc}} = 28$ – 32 eV. A sharp increase of 3.4 eV emission efficiency in this region is connected with the fact that an exciting photon of 28–32 eV is able to create both a primary e–h pair and a secondary anion exciton, i.e. the process of multiplication of electronic excitations (MEE) gets under way. Such an excitonic MEE mechanism is thoroughly studied for a number of alkali halides (see, e.g., [25]) and the minimum threshold energy of this MEE mechanism in LiF can be estimated as $E_t = E_g + E_e = 14.5 + 13 = 27.5$ eV (E_e is the formation energy of an anion exciton). The actual value of E_t slightly exceeds the minimum value, because a part of the energy excess of a primary e–h pair ($h\nu_{\text{exc}} - E_g$) is gained by a photohole, while only a hot conduction electron is able to create a secondary exciton. The width of a valence band in LiF is about 4–5 eV (see [2] and references therein). So, the MEE process connected with the creation of secondary anion excitons with a typical 3.4 eV emission takes place in LiF in the whole region of $h\nu_{\text{exc}} = 28$ – 32 eV (see figure 1(b)).

On the other hand, the changes of η_L for 4.6 eV emission at $h\nu_{\text{exc}} = 28$ – 32 eV are small, especially if we take into account the small values of reflection constants [3] and practically constant values of the absorption constants [20] in this spectral region. There are no manifestations of MEE processes at $h\nu_{\text{exc}} \geq 28$ eV for the 4.6 eV luminescence. The 4.6 eV emission can be excited in the region of fundamental absorption by photons which generate e–h pairs, while excitons practically do not cause the excitation of this emission. According to our analysis, the 4.6 eV emission is an extrinsic one and can be tentatively related to the electron–hole recombination near impurity–defect associations. A similar situation takes place in a LiF:U crystal, where the efficiency of the impurity emission (uranium complexes) at 11 K does not rise with the increase of $h\nu_{\text{exc}}$ from 28 to 40 eV [26].

Particular attention has been paid to the cathodoluminescence spectra measured in a wide spectral region of 2–11 eV at 5 K for different types of LiF single crystals at our disposal. In contrast to some alkali iodides [8, 17] and bromides [27], we failed to detect the emission of free excitons in a spectral region up to 12 eV for LiF crystals. Cathodoluminescence,

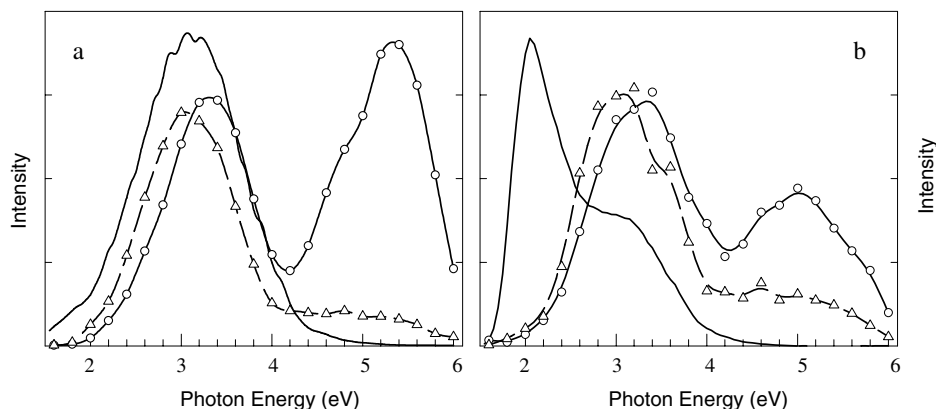


Figure 2. Cathodoluminescence (solid line), tunnel luminescence (phosphorescence) spectra ($\Delta\Delta$) and the spectra of TSL at 11–14 K ($\circ\circ$) measured for LiF-1 (a) and LiF-3 crystals (b). Cathodoluminescence and phosphorescence spectra are measured at 6 K. The crystals were irradiated by 30 keV electrons at 6 K, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ at TSL measurements.

analysed by a double vacuum monochromator, was detected only below 7 eV. The emission of STEs was detected in all types of LiF crystals, but the efficiency of this emission is reduced in LiF:D and LiF-3 crystals containing Mg^{2+} and Ti^{3+} impurity ions. Figure 2 presents the cathodoluminescence spectra measured for LiF-1 and LiF-3 crystals at 6 K. Besides the STE emission of 3.4 eV, weak emission bands at 4–5 and 2–3 eV have been detected in these spectra. The efficiency of the STE emission in LiF-1 is significantly higher than in LiF-3, where the red emission of Ti^{3+} centres is a dominant one.

The phosphorescence, rapidly damping out with time, was detected in our LiF crystals after the irradiation had been stopped. The phosphorescence exhibits distinctive features of tunnel luminescence (see section 4.3), which was earlier studied in highly pure KCl and KBr crystals x-irradiated at 4.2 K (see, e.g., [28, 29]). Figure 2 shows the spectra of tunnel luminescence measured 20 min after the irradiation of LiF-1 or LiF-3 by 30 keV electrons at 6 K had been stopped. The emission with the maximum at ~ 3.0 eV (bandwidth of 0.95 eV) and a weak emission at 4–6 eV are detected in these spectra. The subsequent heating of the irradiated sample leads to the appearance of an intense TSL peak at ~ 13 K. Figure 2 also presents the emission spectra of the TSL at 12–14 K for the irradiated samples. These spectra will be discussed further in section 4.3.

The excitation spectra for 3.4, 4.23 and 5.9 eV emissions have been thoroughly measured in LiF samples at 9 K with the purpose of separating intrinsic and extrinsic emissions. Figure 3 presents fragments of these spectra at 10–15 eV. In LiF-1, 3.4 eV emission can be excited by photons of $h\nu_{\text{exc}} > 12$ eV, but only at $h\nu_{\text{exc}} > 12.4$ eV do we deal with the behaviour of a pure emission of STEs. Photons of 12.15 eV excite both overlapping broadband emissions with the maxima at 3.4 (bandwidth of 0.9 eV) and 4.23 eV. An extrinsic emission of 4.23 eV is efficiently excited in a narrow region of $h\nu_{\text{exc}} = 12.0$ –12.4 eV at the edge of fundamental absorption of LiF. The identical narrow excitation band was also detected for 5.9 eV emission; however, the values of η_L for this emission are relatively high in a wide region of 10.0–12.4 eV. Previously the ~ 5.9 eV emission was tentatively interpreted as the emission of intrinsic STEs in nominally pure LiF crystals under electron irradiation [24]. Figure 3 also shows the excitation spectrum of 3.4 eV emissions measured at 8 K for a LiF-2 crystal that contains Na^+ impurity ions. In this sample, the 3.4 eV emission can also be excited by 11.7–12.0 eV photons, i.e. in a wider

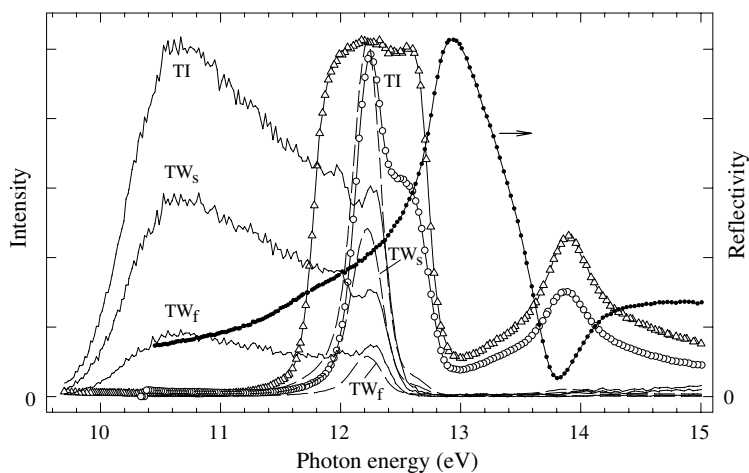


Figure 3. The excitation spectra for a time-integrated (TI), fast (TW_f , $\Delta t = 26$ ns, $\delta t = 8$ ns) and slow (TW_s , $\Delta t = 148$ ns, $\delta t = 52$ ns) component of 5.9 eV (solid lines) or 4.23 eV (dashed lines) emissions and the reflection spectrum ($\bullet\bullet$) in a LiF-1 crystal at 9 K. The excitation spectra of time-integrated 3.4 eV emission in LiF-1 ($\circ\circ$) and LiF-2 ($\triangle\triangle$) crystals at 9 K.

spectral region than in LiF-1. According to our direct measurements, the values of absorption constants in the region of the fundamental edge at 11.7–12.0 eV for LiF-2 are significantly higher than for LiF-1 and LiF-3. The presence of a Na^+ impurity ion among the neighbouring six cations changes the absorption of a fluorine ion, while the emission of such near-impurity localized EEs is close to the triplet emission of STEs.

4. Thermally stimulated luminescence of LiF crystals

For several decades, the TSL of LiF crystals doped with impurity ions has been used for personal dosimetry of x- and γ -rays and thermal neutrons (see, e.g., [4, 5, 30, 31]). In this connection, TSL has been investigated comprehensively for nominally pure and doped LiF crystals previously irradiated at room temperature, while in some cases the samples were previously irradiated at 80 K (see [4, 5, 32–34] and references therein) or 15–20 K [33, 35]. Reference [19] reports our preliminary data on TSL (integral signal) for an LiF-1 crystal x-irradiated (50 keV) at 4.2 K. Intense TSL peaks were detected (heating rate of $\beta = 2.4$ K min^{-1}) at 10–15 and 110–150 K, while the intensity of TSL peaks at 20–70 K is hundreds of times lower. The TSL peaks were tentatively attributed to the recombination of electrons and holes within the groups of spatially correlated defects (10–15 K) or to the hopping diffusion of interstitial fluorine ions or atoms (I and H centres, 20–65 K) [19]. Thermal annealing of V_K centres was studied earlier by means of EPR [11, 12, 32] and TSL methods [5, 32–35].

Following are the novel results on the origin of the TSL peaks at 10–200 K for LiF-1, LiF-2, LiF-3 and LiF:D crystals. Figure 4 shows the TSL curves measured for 3.5 eV emission in a wide temperature range of 6–220 K for LiF-1 and LiF-3 crystals irradiated by an electron beam at 6 K. In order to suppress a tunnel phosphorescence, the heating of the sample was started 25 min after the irradiation had been stopped. The especially intense TSL is observed in the region of the lowest-temperature peak at ~ 13 K and at 120–140 K. TSL peaks at 20–70 K connected with the hopping motion of I and H interstitials are also detected.

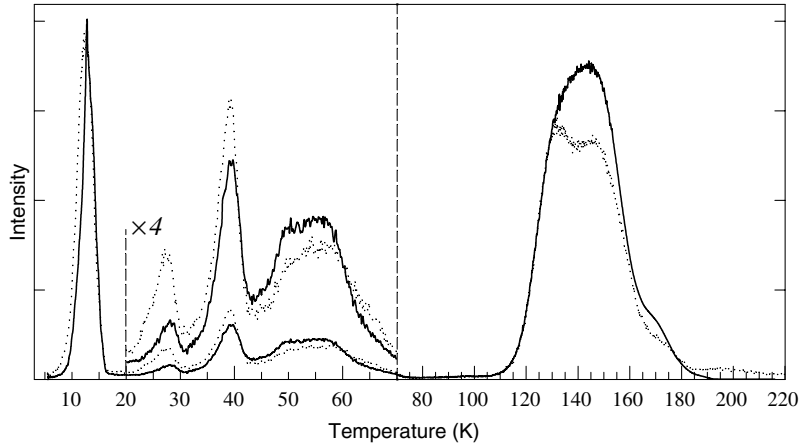


Figure 4. TSL curves measured for 3.5 eV emission in LiF-1 (solid line) and LiF-3 (dotted line) crystals irradiated by an electron beam (30 keV, 10 nA mm⁻²) at 6 K. $\beta = 10$ K min⁻¹.

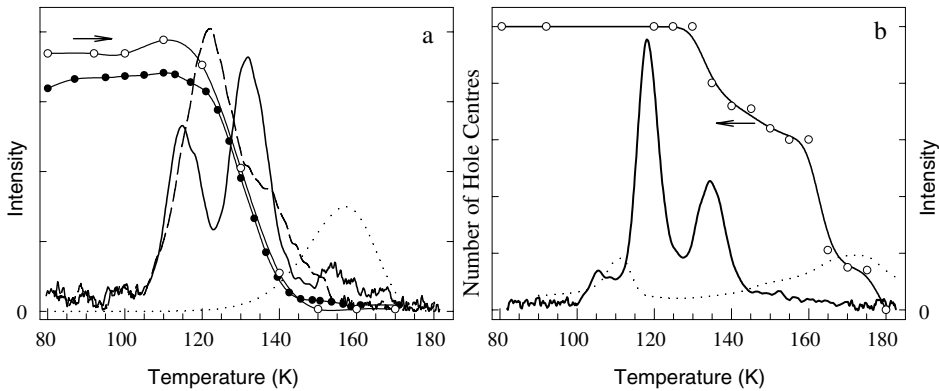


Figure 5. Thermoactivation characteristics of LiF-1 (a) and LiF-3 crystals (b), heating rate $\beta = 5$ K min⁻¹. Time-integrated TSL measured for the sample irradiated by 13.8 eV (solid curve (a)) and 17 eV (dashed curve (a) and solid curve (b)) photons at 8 K. The annealing of the optical absorption at 3.6 eV (●●) and EPR signal of V_K centres (○○) in a crystal x-irradiated (50 kV, 15 mA) at 80 or 77 K, respectively. Time-integrated TSL (dotted lines) measured for the sample x-irradiated at 295 K and additionally illuminated by 4.88 eV photons at 80 K.

4.1. TSL in the region of 100–200 K

Figures 4 and 5(a) demonstrate the TSL curves for a LiF-1 crystal preliminarily irradiated at 6–8 K. The two intense peaks at 132 and 145 K and a weak peak at ~165 K can be separated by measuring the TSL for 3.5 and 4.6 eV emissions. Figure 5(a) also presents the annealing curves of the EPR signal of V_K centres for LiF-1 x-irradiated at 77 K (50 kV, 5 h). The regime of pulse heating was used for EPR measurements: the crystal was heated up to a certain temperature T_1 and after an exposure of two minutes rapidly cooled down to T_0 (the rate of relaxation processes is practically zero at T_0). The intensity of the EPR signal was measured at $T_0 = 77$ K. Such a heating regime accompanied by measurements after every 10 K in a region of 80–180 K is approximately equivalent to the regime of linear heating with $\beta = 5$ K min⁻¹.

Figure 5(a) shows the annealing (under continuous heating) of the optical absorption band of V_K centres peaked at 3.6 eV in LiF-1 x-irradiated at 80 K. A sharp decrease of the optical and EPR absorption of V_K centres occurs at 120–140 K.

An additional illumination of a LiF-1 crystal, x-irradiated at room temperature and cooled down to 80 K, by 4.88 eV photons of a mercury discharge (selected through a monochromator), leads to a subsequent appearance of the TSL peak at 158 K, the intensity of which increases with the rise of the duration of the preliminary illumination. Such photostimulation in the region close to the maximum of the F-absorption band decreases the number of F centres (measured by the direct optical absorption method) and leads to a parallel rise of the 158 K peak intensity. In our opinion, the TSL peak at 158 K corresponds to the thermal annealing of the so-called F' centres (two electrons in a field of an anion vacancy). The characteristics of the F' centres have been previously investigated for many alkali halides (including NaF and KF) [36]. However, only a theoretical estimation of the minimum energy for the optical ionization of F' centres (2.4–2.8 eV) has been performed for LiF [36, 37]. According to our data, the intensity of the 158 K TSL peak can be significantly decreased by the additional stimulation of the irradiated LiF by photons from the theoretically predicted energy region. The shape of the TSL F' -peak can be approximated by first-order kinetics with an activation energy of $E_a = 235$ meV and a frequency factor of $p_0 = 3.3 \times 10^5$ s⁻¹.

Figure 5(a) also presents the curves of integral TSL measured for a LiF-1 crystal previously irradiated by synchrotron radiation of 17 or 13.8 eV at 8 K. The photons of these energies create separated electrons and holes or anion excitons, respectively. Selective generation of e–h pairs leads to the appearance of two intense TSL peaks in the region of 120–140 K, i.e. in the region of a sharp decrease of the number of paramagnetic V_K centres. On the other hand, photocreation of anion excitons by 13.8 eV photons causes the appearance of an intense 115 K peak (V_K centres are still stable at this temperature) and a weak TSL at 155 K connected with a thermal ionization of F' centres. In x-irradiated LiF, the annealing of the EPR signal of H-type centres takes place at 110–120 K [11]. However, it was shown later by the ENDOR method that these H centres are localized near Na⁺ impurity ions [16]. So, the TSL peak at 115 K in a LiF-1 crystal irradiated by 13.8 eV photons is connected with the annealing of H_A (Na⁺) centres. Similar to other alkali halides, excitons decay into F–H pairs and a fraction of H interstitials, highly mobile at $T > 55$ K, becomes localized near Na⁺, forming H_A (Na⁺) centres (LiF-1 still contains some amount of Na⁺). The intensity of the 115 K peak (registered for the 2.9 eV emission) in LiF:Na (>100 ppm) is tens of times as high as that in a LiF-1 crystal irradiated under similar conditions.

Figure 5(b) presents the thermoactivation characteristics of a LiF-3 crystal that contains Mg²⁺ and Ti³⁺ impurity ions. We studied the peculiarities of the annealing of V_K -type centres by means of the EPR method. For the EPR study of V_K centres in LiF-3, it was necessary to increase the duration of x-irradiation two- to threefold against LiF-1. At low irradiation doses of LiF-3, a preferential localization of both electrons and holes occurs at titanium or magnesium centres and the main accumulation of V_K (or V_K -type) centres begins after the saturation of the electron–hole processes related to Mg²⁺ and Ti³⁺. In LiF-3, the annealing of the EPR signal of the V_K -type centres undergoes three stages: at 130, 145 and 160–180 K. Figure 5(b) also shows a TSL curve measured for a LiF-3 crystal irradiated by 17 eV photons at 8 K. The most intense TSL peak has a maximum at 120 K and is not accompanied by the decrease of the intensity of EPR signal of the V_K centres. The annealing of the EPR signal of ‘pure’ V_K centres takes place at 130–140 K and the ~135 K TSL peak is registered as well. The TSL peaks at 135, 145 and ~170 K were detected in LiF-3 irradiated by 30 keV electrons at 6 K (see figure 4). Both e–h pairs and excitons were generated at such an electron irradiation. TSL at 145–185 K and a weak peak at ~110 K arise after the illumination of a

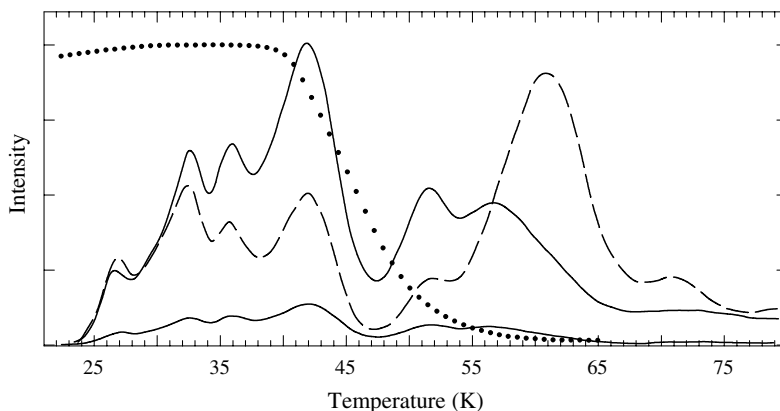


Figure 6. TSL curves measured for 3.3 and 4.8 eV emissions in LiF-1 x-irradiated at 6 K. TSL curves are measured for 3.3 eV emission after 5 or 60 min (solid lines) and for 4.8 eV emission after 30 min irradiation (dashed line), $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$. Temperature dependence of the intensity of a steady STE emission (3.4 eV) at the excitation by x-rays (dotted line).

LiF-3 crystal, x-irradiated at 295 K and cooled down to 80 K, by 4.88 eV photons (F-band) (see figure 5(b)).

4.2. TSL in the region of 20–70 K

According to the existing experimental data, the interstitial-vacancy processes with the participation of F centres and interstitial fluorine ions or atoms (I and H centres, respectively) dominate at 20–65 K [15, 16, 19, 33, 35]. We continued the investigation of this TSL region for LiF crystals irradiated by x-rays or an electron beam. TSL was registered for the integrated signal as well as for 3.4, 4.6 and 5.5 eV emissions selected through a monochromator. TSL arises due to several main processes. Firstly, a mobile I centre recombines with an F centre and a released conduction electron subsequently participates in the radiative recombination with a V_K centre (STE emission of 3.4 eV) or a hole localized near an impurity (4.6 eV emission). In addition, a released conduction electron can be captured by an F centre with the formation of an F' centre near a V_K . The 5.5 eV emission arises at the tunnel recombination in an $F'-V_K$ pair. The TSL peak at 28 K (see figure 4) can be detected for 3.4, 4.6 and 5.5 eV emissions and is caused by the motion of I interstitials. Secondly, TSL can be caused by the recombination of a mobile H centre with an F' centre resulting in the release of an electron and its radiative recombination with a V_K or impurity/defect centre. A TSL peak at 58 K (figure 4) is associated with a hopping diffusion of H centres.

Figure 6 shows the TSL curves measured for 3.3 and 4.6 eV emissions in LiF-1 x-irradiated at 6 K. Under the used irradiation doses (5 and 60 min) the intensity of TSL at 20–70 K is still tens of times lower than at 13 K or 120–150 K. Peaks at 27, 33, 42, 52 and 60 K are detected for both emissions, while the relative intensities of the peaks are different. The emission of 2.6–3.8 eV dominates in the TSL peak at 42 K, while 60 K TSL peak can be easily distinguished for the 4.6 eV emission of an impurity origin. The 2.6–3.8 eV emission includes the STE emission with the maximum at 3.4 eV and the phosphorescence band peaked at ~ 3 eV and connected with the tunnel recharging of an F–H pair and its transformation into an unstable α –I pair. Figure 6 also presents the temperature dependence of the intensity of a steady 3.4 eV emission in LiF-1 under x-ray excitation (excitation is weak and does not change the transmittance of

the sample). The quenching of STE emission occurs at 40–55 K and can be described by the Mott formula with an activation energy of ~ 65 meV.

We made an attempt to detect TSL at 20–70 K after the irradiation of LiF-1 and LiF-3 by synchrotron radiation of $h\nu_{\text{exc}} = 17$ eV. Such photons create separated electrons and holes. Unfortunately, LiF-1 exhibits a low luminescence efficiency and only a weak I peak of integrated TSL at 28 K was reliably detected in this sample (in other temperature regions the signal/noise ratio is smaller than two). A similar but significantly more intense TSL peak can be detected in electron irradiated or x-irradiated LiF-1 crystals (see figures 4 and 6). The peak at ~ 28 K is characterized by an activation energy of $E_a = 72$ meV and corresponds to a hopping motion of I centres. The intensity of cathodoluminescence as well as high-temperature (300–630 K) TSL in LiF-3 is high because of the presence of titanium impurity ions and the efficient radiative recombination of conduction electrons with these impurity centres. As a result, the TSL peaks at 28, 39, 52 and 60 K can be easily distinguished in LiF-3 after electron irradiation (see figure 4). Furthermore, in addition to rather intense peaks at 120–150 K connected with V_K -type centres (see section 4.1), even weak TSL peaks at 52 and 60 K have been detected in a LiF-3 crystal after its irradiation by 15 or 17 eV photons. The latter peaks are caused by a radiative recombination of the conduction electrons, released at the interaction of mobile H centres with F' centres, with hole centres.

4.3. Origin of TSL in the region of 10–15 K

The TSL peaks at 10–15 K, the intensity of which is tens of times as high as that for TSL at 20–80 K, have been revealed in LiF-1, LiF-2 and LiF-3 crystals irradiated by x-rays (20–50 kV) or an electron beam (1.5–30 keV) at 4–6 K. However, the intensity of TSL at 10–15 K measured in LiF:D and LiF:Na crystals for the 3.4 eV emission is significantly lower than in purer LiF crystals. In LiF:D dosimetric material and LiF:Na, the intensity of the ~ 12 K TSL peak is approximately the same as for the 58 K peak related to the diffusion of H centres. It should be pointed out that the 12–13 K TSL peak was not registered in several works, where the samples were irradiated at $T = 15$ –20 K [33, 35].

The intensity of the tunnel phosphorescence in LiF-1 and LiF-3 crystals decreases by many tenfold during the first 10 min after the irradiation had been stopped and later reaches no more than 0.1% of the intensity of steady x-ray or cathodoluminescence. Similar to KCl and KBr [28, 29], the intensity of inertial phosphorescence in LiF at 6 K drops with time by power law $I \sim t^{-\alpha}$, where α depends on the excitation conditions. This tunnel emission with the maximum at ~ 3.0 eV and bandwidth of 0.95 eV (see figure 2) can be tentatively ascribed to the radiative tunnel recharge of F–H pairs. However, the intensity of tunnel phosphorescence decreases by 30% at the cooling of LiF-1 from 4 to 2.9 K. This suggests a particular freezing of certain lattice vibrations and, probably, a phonon-induced origin of tunnel luminescence.

Figure 7 shows the TSL curves measured at 7–16 K for LiF-1 and LiF-3 crystals irradiated by 30 keV electrons (5–30 min) at 6 K. The TSL measurement was started 10 min after the irradiation had been stopped. The luminescence of (3.4 ± 0.1) or (5.4 ± 0.1) eV was selected by a double prism monochromator. The TSL at 7–16 K in LiF-1 and LiF-3 has been quantitatively analysed by decomposing the TSL 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 measured for 3.4 or 5.4 eV emissions have been determined. In LiF-1, the TSL of 5.4 eV contains a peak with the maximum at 12.7 K and $E_a = 9.5$ meV, $p_0 = 5.8 \times 10^2$ s $^{-1}$ (see figure 7(a)), while the 3.4 eV TSL consists of two components: a broad peak with $E_a = 11.5$ meV, $p_0 = 2 \times 10^3$ s $^{-1}$ and a narrow one with $E_a = 24$ meV, $p_0 = 2 \times 10^8$ s $^{-1}$ (figure 7(b)). In LiF-3, the TSL measured for 3.4 eV emission also

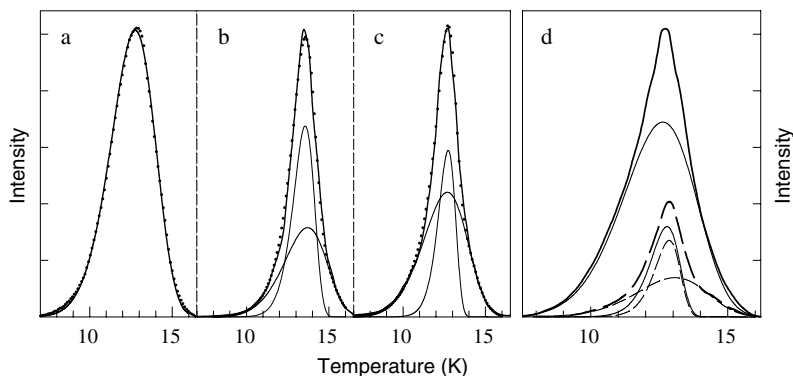


Figure 7. TSL curves measured for 5.4 eV (a) or 3.4 eV ((b)–(d)) emission in LiF-1 ((a), (b), (d)) and LiF-3 (c) crystals irradiated by 30 keV electrons at 6 K, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. ((a)–(c)) Experimental curve (dotted lines), components of the TSL decomposition described by the first order kinetics (thin solid lines) and their sum (thick solid lines). (d) Experimental curve and elementary decomposition components after the electron irradiation of a sample (solid lines; thick one—experimental curve) and after an additional F' -illumination at 6 K (dashed lines; thick one—experimental curve).

contains two peaks characterized by $E_a = 9.4 \text{ meV}$, $p_0 = 6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 26 \text{ meV}$, $p_0 = 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (figure 7(c)).

The illumination of the irradiated LiF-1 sample at 6 K by photons of 2.4–2.8 eV, which cause the ionization of F' centres, leads to the appearance of photostimulated luminescence of 3.5 eV, the intensity of which decreases by a factor of three during 30 min illumination. Such an F' -illumination also decreases the intensity of the TSL peak at $\sim 13 \text{ K}$ (measured for 3.5 eV emission) in the irradiated LiF-1 crystal, while a relative reduction for a broad component of TSL is higher than that for a narrow one (see figure 7(d)). The F' -illumination of the irradiated LiF-1 also leads to a significant attenuation of the 13 K TSL peak measured for 5.4 eV emission. The additional illumination of an x-irradiated LiF-1 crystal at 5 K by 4.88 eV photons that excite F centres ($F \rightarrow F^*$ transition) causes the increase of the efficiency of tunnel transitions in F^*-V_K and F^*-H pairs and attenuation of the TSL at 10–13 K.

The analysis of our experimental data allows us to suggest that the groups of spatially correlated defects ($F'-H-V_K$ and $F-I-V_K$) play a crucial role in a low-temperature TSL at 11–15 K in the purest LiF crystals. Both anion excitons and e–h pairs are formed during the irradiation of a sample by x-rays or electrons. Just the decay of STEs efficiently results in the creation of F–H pairs of Frenkel defects, while the electrons provide mainly $F \rightarrow F'$ or $H \rightarrow I$ defect transformation and holes form V_K centres. Two types of tunnel processes are going on in these groups: (i) the 3.4 eV luminescence arises due to the tunnelling of an electron from an F centre to a V_K centre, (ii) the 5.6 and 3.4 eV tunnel luminescences are related to the tunnelling of either of the two electrons from an F' to a V_K .

It is well known that two types of tunnel transitions take place in many crystals:

- (i) direct radiative transition from the ground state of an electron centre to the ground state of a hole centre and
- (ii) an electron transition from the ground state to the excited state of a hole centre via the excitonic (quasi-excitonic) state, which subsequently undergoes a radiative decay.

As a rule, the probability of direct radiative transitions (i) has only a weak dependence on the temperature. In our opinion, both types of tunnel transitions ((i) and (ii)) are realized at the tunnelling within $F'-V_K$ pairs and each of the tunnel luminescence bands (3.4 and 5.6 eV) could consist of two components related to cases (i) and (ii), respectively.

Intense TSL peaks at 11–15 K can be induced already by low-dose x-irradiation (1–6 min) of LiF-1. Under such irradiation conditions an x-ray quantum (50 keV) or even a single electron of 10–1.5 keV creates several groups of spatially correlated EEs, but the groups themselves are spatially separated. The intensity of the 13 K TSL peak increases linearly with time at the initial stage of irradiation. We tried to detect low-temperature TSL (at 10–20 K) after LiF-1 and LiF-3 irradiation by synchrotron radiation of 17 eV (such a photon creates an e–h pair) or 13–15 eV (an exciting photon forms an anion exciton) at $T \leq 8$ K. It has been already mentioned (see sections 4.1 and 4.2) that the selective VUV-irradiation causes intense TSL peaks at 120–160 K and rather weak peaks at 28 and 60 K. However, we failed to detect TSL at 10–20 K. So, the multiplication of EEs is responsible for the creation of defect groups, which manifest themselves in TSL at 11–15 K or in photostimulated luminescence.

5. Groups of spatially correlated defects and TSL at 10–15 K in LiF crystals

Radiation creation of the groups of spatially correlated defects (GSCDs) has been revealed in highly pure KCl and KBr crystals x-irradiated at 4.2 K. The conclusions on the formation of F–V_K–I triplets were based on a careful study of TSL and tunnel luminescence [28, 29], of the annealing of the EPR signal of V_K and H centres [38, 39] or of radiation-induced optical absorption and photostimulated luminescence bands connected with a certain type of Frenkel defects (F, H, α and I centres) [40, 41]. The creation of F–V_K–I triplets by VUV radiation was investigated in KBr at 8 K [42]. It was found that the creation of GSCDs is especially high under conditions of multiplication of EEs, when an exciting photon of 16–18 eV is able to create a primary e–h pair and a secondary anion exciton (the so-called excitonic mechanism of multiplication; see [25] for details).

The irradiation of a LiF-1 crystal by x-rays or an electron beam leads to the appearance of the 13 K TSL peak, the intensity of which is tens of times as high as of the TSL peaks at 20–70 K. The relative intensity of the 13 K peak is also high in LiF-2 and LiF-3 and it decreases significantly (with respect to TSL at 20–70 and 120–160 K) only in LiF:D or LiF:Na crystals. In order to explain the efficient creation of the 13 K TSL peak, it should be taken into account that both short-lived and long-lived (stable) Frenkel defects are formed at the crystal irradiation at 6 K. Kondo *et al* first showed that the irradiation of KBr by nanosecond electron pulses causes mainly the creation of short-lived ($\tau = 10^{-9}$ – 10^{-3} s) F and H centres, while only a few per cent of these defects remain permanent at 8 K (long-lived defects, $\tau > 10^3$ s) [43]. The annihilation probability depends on interdefect distance r_{FH} in the pairs (see, e.g., [8–10]). The spatial separation between genetic F and H centres, formed during the sample irradiation at the recombination of conduction electrons with self-trapped holes, is smaller than in the case of F–H creation due to the decay of STEs. In KCl and KBr, STEs decay at 4.2–6 K into F–H pairs with r_{FH} exceeding four to six interanion distances [8, 41, 44]. At the same time, long-lived F–H pairs form no more than 10% of the total amount of the pairs produced in KCl by the photons that selectively generate electrons and holes (e–h pairs) [45].

In KCl and KBr at 4.2 K, the crowdion motion of interstitials along $\langle 110 \rangle$ close-packed anion rows ensures the separation of H and F centres (inside an F–H pair) by several interanion distances ($r_{FH} > 5d$). The analysis of the data for KCl showed that the lifetime of F–H pairs with $r_{FH} = (2 - 3)d$ at 8 K is $\tau = 10^{-10}$ – 10^{-6} s [9, 10], while F–H with $r_{FH} \geq 5d$ are considered as long-lived ones at a low temperature and such H centres are stable up to 48 K. An F–H pair with $r_{FH} = 4d$ can be transformed at 4.2 K into an α -I by the photoexcitation of an F centre up to the 2p excited state [41]. In LiF irradiated by 300 keV electrons at 11 K, a transient absorption of short-lived F centres attenuates at several stages with the decay time of ~ 50 ns, 30 μ s, 700 μ s and 8 ms, while the relative number of long-lived F centres is even lower than in KCl [24].

After the irradiation by electrons at 6–8 K had been stopped a subsequent heating of LiF-1 causes the appearance of TSL at 11–15 K measured for 3.4 and 5.6 eV emissions. It was mentioned earlier that the 13 K TSL peaks were not detected after the irradiation of LiF-1 or LiF-3 by the photons, which form selectively e–h pairs or excitons. So, in our opinion, the 13 K peak is connected mainly with the processes in F'–H–V_K triplets (5.6 and 3.4 eV emissions) and F–I–V_K triplets (3.4 eV emission) preliminarily formed with the participation of a group of spatially correlated EEs—an anion exciton and an e–h pair. An exciton decays into an F–H pair with a relatively small value of r_{FH} (several d), a hole undergoes a self-trapping and an electron participates in the partial recharging of F into F' or H into I. Similarly to other alkali halides, the holes created at LiF irradiation undergo a rapid self-trapping and form V_K centres.

Thus the creation of GSCDs (F'–H–V_K or F–I–V_K triplets) is especially efficient under the irradiation conditions, when the energy of an absorbed exciting photon provides the formation of the group of spatially correlated EEs. There are two such possibilities in LiF. Firstly, an exciting photon of 28–32 eV is able to create both a primary e–h pair and a secondary anion exciton (process of EE multiplication, see section 3). Secondly, the formation energy of cation excitons ($1s \rightarrow 2p$ electron transitions in Li⁺) in LiF equals $E_{ec} = 62$ eV [6, 46, 47]. This energy is sufficient for the creation of up to four EEs. In sodium halides, the decay of a cation exciton ($E_{ec} = 33$ eV) leads to the formation of an anion exciton and several e–h pairs (two in NaCl) [48]. In our opinion, the decay of a cation exciton in LiF also causes the formation of an anion exciton. This suggestion is supported by the fact that the efficiency of the ejection of lithium atoms from a LiF crystal surface under 62 eV photon excitation is the same as in the case of $h\nu_{exc} = 13$ eV, when the exciting photons merely form anion excitons [49]. Besides an anion exciton, two or three e–h pairs arise at the decay of a cation exciton in a LiF crystal. So, at least one hole undergoes transformation into a self-trapped state (V_K centre) nearby F and H centres (products of an STE decay), while all other holes and highly mobile electrons can move to great distances (>1 nm) from an F centre. One of these electrons can participate in the recharging of an H centre into an I centre or an F centre into an F'. As a result, an F–I–V_K or F'–H–V_K triplet is formed. Within these defect triplets, the tunnel radiative transitions in F–V_K, F'–V_K and F–H pairs take place.

In section 4.3, phonon-induced tunnel transitions in F–V_K and F'–V_K pairs have already been considered, and it is just these processes that are responsible for TSL at 11–15 K in LiF. A concept of phonon-induced tunnel transitions was earlier used for the interpretation of the thermal quenching of STE emission at $T \geq 12$ K in KCl preliminarily irradiated at 4.2 K [41]. This concept can be applied to pure LiF crystals irradiated at 4–6 K as well. Lattice vibration spectra as well as the dependences of the density of vibration states on vibration frequency were studied for LiF crystals [50, 51]. In LiF, the frequencies of transverse and longitudinal optical vibrations cover the region of $\nu = 300$ – 638 cm^{−1}, while the acoustic vibrations are characterized by $\nu = 0$ – 350 cm^{−1}. The vibration spectra of LiF can be compared with those of MgO, TiO₂ [51] and LiH, LiD crystals [52]. According to the analysis of these vibration spectra, the vibrations connected with the presence of hydrogen, deuterium, magnesium and titanium impurities in LiF crystals appear as local vibrations, i.e. their frequencies exceed the limiting value of lattice vibrations ($\nu_1 = 638$ cm^{−1}). In contrast to LiH [52], there is no energy gap between the acoustic and optical vibration branches in LiF. In LiF, the vibration frequency in V_K centres (F₂[−] quasi-molecules) is predicted at ~ 450 cm^{−1} and approximately the same value is suggested for H centres [53]. It has been mentioned already that the activation energy of the direct tunnel radiative transitions (5.5 eV emission) with the participation of F' and V_K centres is about 10 meV (80 cm^{−1}). These tunnel transitions are induced by acoustic lattice vibrations. A further study of phonon-induced tunnel TSL in the region of 9–16 K, connected with the processes within GSCDs, lies ahead.

6. Concluding remarks

A complex investigation of several LiF single crystals, nominally pure as well as doped with Mg, Ti or Na, has been performed in the present study at low temperatures (6–200 K) after sample irradiation by an electron beam, x-rays and VUV photons of several energies. The analysis of the excitation spectra of various emissions measured for the first time in LiF crystals at 9 K using VUV radiation of 10–33 eV allowed us to confirm that an emission band at 3.4 eV is caused by the radiative decay of intrinsic STEs. In contrast to 4.6 and 5.8 eV extrinsic emissions, the efficiency of the 3.4 eV emission is especially high in the region of exciton absorption (12.4–14.2 eV), and this emission is also excited by 28–33 eV photons, which form hot conduction electrons able to create secondary anion excitons.

It is demonstrated that the TSL at 100–170 K is different after the irradiation of LiF by 13.8 eV or 17 eV photons, which selectively form excitons or e–h pairs, respectively. The irradiation of a sample by x-rays or an electron beam leads to the appearance of TSL more similar to that in the case of the 17 eV photon irradiation, thus confirming the earlier conclusion that the number of e–h pairs formed at x-irradiation of other alkali halides (e.g., KI [8, 54]) is several times as high as the number of anion excitons. The creation of several defects has been detected in irradiated LiF crystals. The TSL peaks at 13, 23, 28, 40, 60, 115, 130, 145 and 160 K have been detected at the subsequent heating of LiF previously irradiated at 6–9 K. The TSL curves were measured for a certain intrinsic (3.4 eV) or extrinsic (4.6 or 5.5 eV) emission. The analysis of the obtained results (as well as the ENDOR data on H centres [15]) allowed us to conclude that a hopping diffusion of interstitial fluorine ions (I centres) and H centres takes place at 20–30 and 50–65 K, respectively. Two-electron F' centres have been experimentally revealed in LiF and their thermal ionization occurs at 160–170 K.

The peak at ~ 13 K (recently revealed by our group in x-irradiated LiF [19]), the most intense after electron or x-irradiation, was not detected after a LiF irradiation by 13.8 or 17 eV photons at 8 K. The creation of a spatially correlated anion exciton and e–h pair under conditions of EE multiplication causes the appearance of the TSL at 12–13 K: an exciton decays into an F–H pair, a hole forms a V_K in a spatially close region and an electron transforms H into I interstitial (as a result, we have an F–I– V_K group) or an F centre into F' (an F' -H- V_K group). The analysis of the spectra of the TSL at 12–14 K and of the influence of an additional F- or F' -illumination of irradiated samples on this TSL showed that phonon-induced radiative tunnel recombination of $F'-V_K$ (5.6 eV), F– V_K (3.4 eV) or F–H (~ 3 eV) occur within the groups of spatially correlated defects at the heating of the sample.

Acknowledgments

We are grateful to Drs M Kirm, A Kotlov and V Nagirnyi for assistance in synchrotron measurements. This work was supported by the European Community—Research Infrastructure Action under the FP6 ‘Structuring the European research area’ Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative ‘Integrating activity on synchrotron and free electron laser science’).

References

- [1] Benedict L X, Shirley E L and Bohn R B 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4514
- [2] Wang N-P, Rohlfing M, Krüger P and Pollmann J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115111
- [3] Rao K K, Moravec T J, Rife J C and Dexter R N 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5937
- [4] Nepomnyachikh A I, Radzhabov E A and Ergonov A V 1984 *Colour Centres and Luminescence of LiF Crystals* (Novosibirsk: Nauka)
- [5] McKeever S W S, Moscovitch M and Townsend P D 1995 *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (Ashford: Nuclear Technology Publishing)

- [6] Haensel R, Kunz C and Sonntag B 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 262
- [7] Zimmerer G 1991 *Nucl. Instrum. Methods A* **308** 178
- [8] Lushchik Ch and Lushchik A 1989 *Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids* (Moscow: Nauka)
- [9] Tanimura K and Itoh N 1984 *J. Phys. Chem. Solids* **45** 323
- [10] Song K S and Williams R T 1996 *Self-Trapped Excitons* 2nd edn (Berlin: Springer)
- [11] Känzig W 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **17** 80
Känzig W 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **17** 88
- [12] Schoemaker D 1973 *Phys. Rev. B* **7** 786
- [13] Känzig W and Woodruff T O 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **9** 70
- [14] Lushchik A, Vasil'chenko E, Galaganov V, Kolk J, Seeman V and Frorip A 1990 *Izv. Akad. Nauk Latv. SSR Ser. Fiz. Tekh.* **3** 33
- [15] Chu Y H and Mieher R L 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 1289
- [16] Dakss M L and Mieher R L 1969 *Phys. Rev.* **187** 1053
- [17] Lushchik Ch B 1982 *Excitons* ed E I Rashba and M D Sturge (Amsterdam: North-Holland) pp 506–41
- [18] Roessler D M and Walker W C 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 1507
- [19] Vasil'chenko E, Kudryavtseva I, Lushchik A, Lushchik Ch and Nagirnyi V 2005 *Phys. Status Solidi c* **2** 405
- [20] Watanabe M, Nishida H and Ejiri A 1974 *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics* ed E-E Koch, R Haensel and C Kunz (Braunschweig: Vieweg) pp 370–4
- [21] Pooley D and Runciman W A 1970 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3** 1815
- [22] Wasiele A and Block D 1976 *J. Physique Coll.* **37** C7 221
- [23] Block D and Wasiele A 1979 *Solid State Commun.* **28** 445
- [24] Lisitsyna L A, Grechkina T V, Korepanov V I and Lisitsyn V M 2001 *Phys. Solid State* **43** 1680
- [25] Lushchik A, Feldbach E, Kink R, Lushchik Ch, Kirm M and Martinson I 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5379
- [26] Pustovarov V A, Shul'gin B V, Kirm M, Kidibaev M M and Zhamangulov A A 2000 *Opt. Spectrosc.* **88** 713
- [27] Kirm M, Lushchik A and Lushchik Ch 2005 *Phys. Status Solidi a* **202** 213
- [28] Aboltin D E, Grabovskis V J, Kangro A R, Lushchik Ch B, O'Konnel-Bronin A A, Vitol I K and Zirap V E 1978 *Phys. Status Solidi a* **47** 667
- [29] Grabovskis V J and Vitols I K 1979 *J. Lumin.* **20** 337
- [30] Shvarts K K, Vitol A Ya, Kalninsh D O, Lusi D Yu and Podin'sh A 1967 *Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys. (USA)* **31** 2071
- [31] Horowitz Y S and Oster L (ed) 2002 *Solid State Dosimetry; Proc. 13th Int. Conf. Solid State Dosimetry (Athens, Greece, 2001)* Nuclear Technology Publishing
- [32] Pung L 1966 *Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk Est. SSR* **34** 164
- [33] Townsend P D, Clark C D and Levy P W 1967 *Phys. Rev.* **155** 908
- [34] Mayhugh M R 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 4776
- [35] Cooke D W and Rhodes J F 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4244
- [36] Lynch D W and Robinson D A 1968 *Phys. Rev.* **174** 1050
- [37] La S Y and Bartram R H 1966 *Phys. Rev.* **144** 670
- [38] Lushchik A Ch and Frorip A G 1990 *Phys. Status Solidi b* **161** 525
- [39] Kolk Yu V and Lushchik A Ch 1986 *Sov. Phys. Solid State* **28** 805
- [40] Lushchik Ch, Kolk J, Lushchik A and Lushchik N 1984 *Phys. Status Solidi a* **86** 219
- [41] Lushchik A Ch and Lushchik Ch B 1992 *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. (USA)* **56** 201
- [42] Kirm M, Lushchik A, Lushchik Ch, Martinson I, Nagirnyi V and Vasil'chenko E 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 3509
- [43] Kondo Y, Hirai M and Ueta M 1972 *J. Phys. Soc. Japan* **33** 151
- [44] Lushchik A, Kirm M, Lushchik Ch and Vasil'chenko E 2000 *Nucl. Instrum. Methods B* **166/167** 529
- [45] Williams R T 1989 *Opt. Eng.* **28** 1024
- [46] Maiste A A, Saar A M-E and Elango M A 1973 *JETP Lett.* **18** 97
- [47] Arakawa E T and Williams M W 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 333
- [48] Feldbach E, Kirm M, Lushchik A, Lushchik Ch and Martinson I 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 1991
- [49] Kamada M, Takahashi N and Hirose S 1999 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103** 599
- [50] Dolling G, Smith H G, Nicklow R M, Vijayaraghavan P R and Wilkinson M K 1968 *Phys. Rev.* **168** 970
- [51] Bilz H and Kress E 1979 *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Berlin: Springer)
- [52] Lushchik Ch B, Gavrilov F F, Zavt G S, Plekhanov V G and Cholakh S O 1985 *Electronic Excitations and Defects In Lithium Hydride* (Moscow: Nauka)
- [53] Harding J H 1980 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** 3505
- [54] Vasil'chenko E A, Lushchik Ch B and Osmonaliev K 1986 *Sov. Phys.—Solid State* **28** 1113

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 (Izv. vuzov. Fizika)* **49**,
(10) 111–114, 2006.

Creation of Stable Defects by VUV Radiation, Electrons and Swift Ions in LiF Crystals at 8 or 300 K¹

E. Vasilchenko, I. Kudryavtseva, T. Kärner, A. Lushchik, V. Nagirnyi, S. Nakonechnyi

*Institute of Physics, University of Tartu, 142 Riia Str., Tartu, 51014, Estonia,
Phone +372-7428946, Fax +372-7383033, E-mail: eugen@fi.tartu.ee*

Abstract – Peculiarities of electron-hole (e-h) processes and the creation processes of Frenkel defects and their associations have been investigated using VUV and thermoactivation spectroscopy methods in LiF and LiF:Mg,Ti crystals irradiated by electrons, photons (9–32 eV), α particles, x-rays, uranium and gold swift ions. The excitation spectra for F_2 (1.9 eV) and F_3^+ (2.4 eV) centre emissions have been measured at 12 K in LiF uranium-ion-irradiated at 300 K. The efficiency of these emissions sharply increases at 27–31 eV, when one exciting photon forms two electronic excitations. Optical formation of anion excitons or e-h pairs causes the creation of F and H centres in pure LiF crystals. The diffusion of I and H centres is accompanied by the TSL peaks at ~30 and ~60 K, respectively. The decay of a cation exciton (62 eV) in LiF at 8 K causes the formation of an F^{\prime} -H- V_K defect triplet. The creation efficiency of F_2 centres in LiF and LiF:Mg,Ti is especially high in the tracks of α particles and swift ions). The prospects of the dosimetry of heavy particles by using the photostimulated emission of F_2 centres and TSL at 580–720 K are discussed.

1. Introduction

For a long time, wide-gap LiF crystals have been used as optical and tissue-equivalent dosimetric materials. In LiF, the energy gap is $E_g = 14.2$ eV and the creation energy of anion and cation excitons equals 13.1 and 62 eV, respectively (see [1,2] and references therein). However, the low-temperature electron-hole processes and the processes of anion or cation exciton decay into elementary radiation defects are studied insufficiently. We have performed a complex study of these processes using the methods of VUV and thermoactivation spectroscopy at 6–750 K [1,3,4]. Low-temperature decay of anion excitons with the formation of Frenkel pairs (F-H pairs) has been thoroughly studied and compared with that in earlier investigated NaCl, KCl and KBr crystals [5].

Single LiF crystals were preliminarily irradiated by an electron beam (1.5–30 keV), α particles (5 MeV), x-rays (20–50 keV) or swift ^{238}U (2.25 GeV) and ^{198}Au (2.1 GeV) ions (using linear accelerator

UNILAC of the GSI, Darmstadt). Integral (1.7–4.0 eV) thermally stimulated luminescence (TSL) at 300–775 K was measured at the heating of the irradiated samples with a constant rate of $\beta = 2.86$ K s⁻¹, using a System 310 TLD reader. Low-temperature TSL (6–300 K) for a certain emission selected through a monochromator was measured with $\beta = 10$ K min⁻¹. The aim of the study is to elucidate the interrelation between electron-hole (e-h), excitonic and interstitial-vacancy (i-v) processes in LiF and LiF:Mg,Ti.

2. Decay of anion and cation excitons into pairs and triplets of structural defects

Figure 1 presents the TSL curves measured for a LiF crystal irradiated by electrons at 6 K. The analysis of the data obtained by several experimental methods allowed to conclude that the TSL peak at 27–30 K is connected with the annealing of I centres (fluorine interstitial ions), while the peak at 50–60 K is caused by the hopping migration of H centres. At 50–60 K a mobile H recombines with a two-electron F' centre and a released conduction electron subsequently participates in the radiative recombination with a localized hole. A similar process occurs at 100–115 K, when an H interstitial gets free from an impurity trap (e.g. a Na^+ ion). The obtained TSL data as well as the additional direct measurements of temperature dependence of the radiation-induced absorption spectra and literature data on EPR and ENDOR of H and H_A centres [6] confirm the decay of an anion self-trapped exciton (STE) into an F-H pair in the LiF crystal. According to Figs. 1b and 1c, H and H_A interstitials are created at the direct optical formation of anion excitons by 13.8 eV photons or at the recombination of electrons with self-trapped holes (V_K centres), $h\nu_{\text{exc}} = 17$ eV. The efficiency of F-H pair creation by VUV radiation at 4–8 K is low. In many alkali halides the dihalide H interstitials are oriented along close-packed $\langle 110 \rangle$ anion rows and a low-temperature crowdion mechanism of interdefect separation inside F-H pairs provides defect stabilization (see [5,7] and references therein). However, such crowdion mechanism is impossible in LiF and NaCl because H center is oriented along $\langle 111 \rangle$ and a considerable spatial separation of F and H centres, formed at the STE decay,

¹ The work was supported by Estonian Science Foundation (grant 6652) and the European Community – Research Infrastructure Action under the FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science").

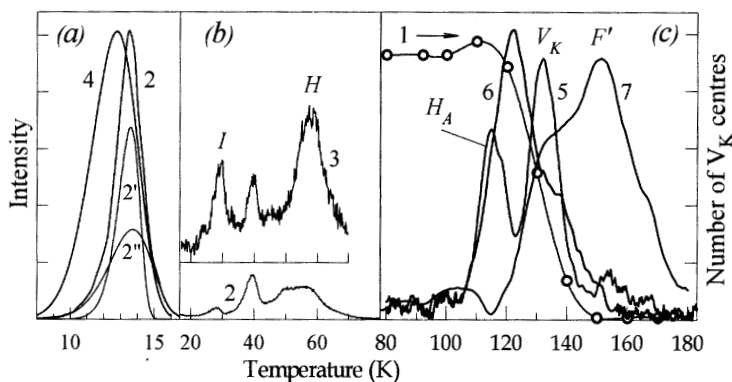


Fig. 1. The annealing of the EPR signal of V_K centres (1). The TSL measured for 3.4 eV (2, 2', 2''), 4.6 (3), 5.4 eV emissions (4) or an integral signal (5-7) at the heating ($\beta = 10$ K/min) of LiF (Korth) irradiated by 13.8 eV (5), 17 (6) and 62 eV photons (7), 30 keV electrons (2, 2', 2'', 3, 4) or x-rays (1) at 6-8 K

is impeded. The efficient displacement of an H centre from an F centre becomes possible at $T > 50$ K due to a hopping diffusion of H centres. At $T > 60$ K the mobile H centres interact with V_K centres resulting in the formation of trihalide X_3^- molecules (an absorption band at 11 eV) stable in LiF up to ~ 500 K [4,8]. Several TSL peaks were detected in a LiF crystal irradiated at 8 K by 62 eV photons selectively creating cation excitons (see Fig. 1c): the 115 K peak is connected with the decay of H_A centres, TSL at 130-140 K is accompanied by the annealing of the EPR signal of V_K centres, the thermal ionisation of F' centres takes place at 155-160 K.

Of particular interest is the origin of the intense 13 K TSL peak in irradiated LiF crystals (see [1,3,4]). The peak intensity is especially high after the irradiation of LiF by x-rays (30-50 keV) or 1.5-30 keV electrons, while the 13 K TSL peak cannot be induced after selective photoexcitation forming anion excitons (12.5-14 eV) or separated electrons and holes ($h\nu_{exc} > E_g$). In our opinion, the creation of a group of spatially correlated electronic excitations by a VUV exciting photon is needed for the appearance of the 13 K peak. This TSL peak can be formed after the irradiation of LiF at 8 K by 62 eV photons that selectively create cation excitons [3]. The 13 K peak can be suppressed by additional stimulation of the irradiated sample at 8 K by the photons that cause the ionization of F' centres. Such F' -illumination simultaneously leads to the appearance of a rapidly dumping out with time photostimulated luminescence at 5.7, 3.4 or 2.9 eV. Fig. 1a shows the TSL curves measured for 5.4 and 3.4 eV emissions connected with the direct or stepwise tunnel recombination of either of two electrons from an F' center with a V_K centre. The ~ 13 K

TSL peak has a complex structure. A low-temperature component is efficiently detected for 5.4 eV emission caused by the direct tunnel recombination of an electron from an F' centre with a V_K . The STE emission (3.4 eV) arises due to the tunneling of an electron from an F or F' centre to a V_K via an excited triplet exciton state. Fig. 1a shows two components of the ~ 13 K peak measured for 3.4 ± 0.1 eV emission (curves 2' and 2'').

The analysis of the above-mentioned results allowed us to conclude that the cation exciton in LiF decays into an anion exciton (~ 13 eV), while the rest of the energy (~ 49 eV), after intermediate processes, is expended on the creation of up to three e-h pairs. A short-wavelength analogue of the Raman effect, when excitons act as phonons at the scattering of x-rays, was theoretically considered by Agranovich and Ginzburg back in 1961 [9]. The decay of a cation exciton in LiF at 8 K causes the formation of an F-H pair spatially separated by several interion distances from a V_K centre and a conduction electron. This group of electronic excitations transforms mainly into a triplet of spatially correlated defects - $F'-H-V_K$.

3. Peculiarities of e-h and i-v processes in the crystals irradiated by x-rays or swift ions

According to a comprehensive study of LiF crystals irradiated at 300 K by various light and heavy swift ions ([8] and references therein), the number ratio of F_2 and single F centres in these samples is significantly higher than that in γ -irradiated LiF. We have confirmed this fact by comparing the spectra of optical absorption induced at 300 K by x-rays, α particles or ^{238}U ions in nominally pure LiF (Korth Kristalle, Germany) and LiF:Mg,Ti crystals (dosimetric material prepared in Irkutsk [10]). High density of the energy

transfer from a uranium ion to an electronic subsystem ($dE/dx > 20$ keV/nm) undoubtedly facilitates the creation of F-H pairs and other defects spatially close to each other. Thus, under the conditions of high mobility of anion vacancies at 300 K, F_2 , F_3 and more complex aggregate centres are formed. Already in 1982 the first creation spectrum of F_2 centres by synchrotron radiation of 9–20 eV was measured at 295 K using a highly sensitive luminescent method [11]. It was shown that a hopping diffusion of an anion vacancy toward an F centre causes the formation of an F_2^+ centre and its subsequent transformation into an F_2 by the trapping of a conduction electron. We have continued the investigation of these processes in LiF.

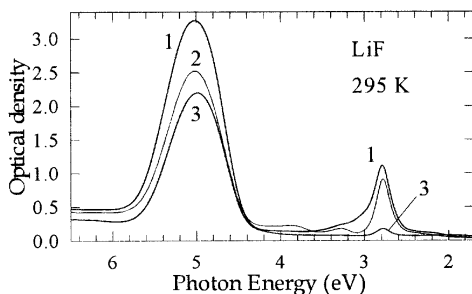


Fig. 2. The absorption spectra for highly pure LiF crystals irradiated by ^{238}U ions (1), α particles (2) or x-rays (3) at 300 K

Figure 2 presents the absorption spectra for LiF irradiated by ^{238}U ions (2.5 GeV, 2×10^{11} U/cm², penetration depth of 90 μm), α particles (5 MeV, 20 μm) or x-rays (a 1-mm thick sample was uniformly coloured) at 300 K. The absorption band peaked at 2.8 eV and the emission band at 1.85 eV correspond to F_2 centres [12]. At low values of optical density, $kd < 0.2$ the excitation spectrum of the 1.85 eV emission coincides with the 2.8 eV band of induced absorption. Although the absorption bands of F_2 and F_3^+ centres overlap, the emission of F_3^+ lies at 2.4 eV [12].

Figure 3 shows the excitation spectra of 1.85 eV (F_2) and 2.45 eV emissions (F_3^+) measured using synchrotron radiation at 12 K for a LiF crystal previously irradiated by ^{238}U ions (kinetic energy of 2.25 GeV at fluence of 2×10^{11} ion/cm²). The emission of both colour centres is efficiently excited at $h\nu_{\text{exc}} > E_g = 14.2$ eV, when an exciting photon forms a single e-h pair. The emission efficiency η_L is low at 21–24.5 eV because of high values of absorption constants. The value of η_L at $h\nu_{\text{exc}} = 20$ –31.5 eV increases more than three times for F_2 and doubles for F_3^+ centre emission. The additional preheating of ion-irradiated LiF to 573 K with $\beta = 2.86$ K s⁻¹ decreases the values of η_L for 1.9 and 2.45 eV emissions at 13–31 eV by a factor of 3 or 1.2, respectively. Such preheating causes the thermal annealing of a significant number of F_2 centres.

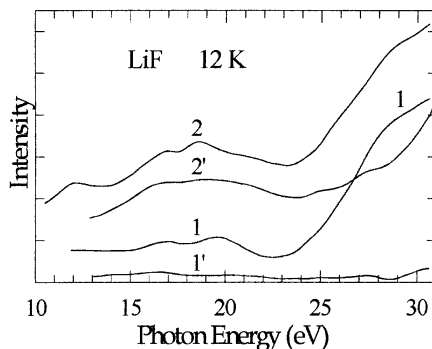


Fig. 3. The excitation spectra of 1.85 eV (1, 1') and 2.45 eV emissions (2, 2') measured at 12 K for a LiF crystal (Korth) irradiated by ^{238}U ions at 300 K (1,2) and additionally preheated to 573 K (1', 2')

According to experimental data and theoretical calculations the width of a valence band in LiF is close to 4 eV [3]. So, the energy of hot valence holes is insufficient for the creation of secondary anion excitons or e-h pairs. Therefore, threshold energy of the multiplication of electronic excitations in LiF exceeds the minimum value of $E_g + E_c = 14 + 13 = 27$ eV (E_c is the formation energy of anion excitons), but does not exceed 31 eV. Right at $h\nu_{\text{exc}} = 28$ –32 eV one can expect the creation of a primary e-h pair and a secondary anion exciton by one exciting photon, i.e. favourable conditions for the formation of F_2 centres. A similar high efficiency of F_2 centre creation was detected after the sequential irradiation of LiF by photons forming anion excitons and e-h pairs [11].

Figure 4 presents the integral TSL measured for a LiF:Mg,Ti crystal irradiated by α particles at 300 K or by electrons at 6 K. Both types of irradiation cause the appearance of the intense TSL at 480–510 K, which is widely used for γ - and x-dosimetry, while several TSL peaks at 580–720 K could be detected in α -irradiated LiF:Mg,Ti. In LiF:Mg,Ti samples x-irradiated at 300 K or 5-keV electron-irradiated at 6 K, the intensity of the TSL peaks at 600–720 K is by several orders of magnitude lower. On the other hand, the 600–720 K TSL peaks can be easily detected in a pure LiF crystal irradiated by U and Au ions or even α particles at 300 K and preheated to 573 K (see Fig. 4). The sample heating from 320 to 520 K causes the annealing of the majority of F_2 centres – see the curve of pulse annealing of the 2.75 eV-photon-stimulated emission of F_2 centres (1.9 eV) in Fig. 4. The stimulation spectra of F_2 centre emission are shown in the inset.

According to the experience obtained during the prolonged use (about 50 years) of LiF:Mg,Ti crystals and ceramics for personal γ -dosimetry, there is approximately linear dependence of a TSL (480 K peak) light sum S_{TSL} on relatively low irradiation dose (see,

e.g. [10]). At higher doses, $D \geq D_{\text{crit}}$ the dependence becomes superlinear and then reaches a saturation stage. The analysis of our experimental data has shown a sharp rise in the efficiency of e-h recombination with the creation of Frenkel defects in the region of nonlinear dependence $S_{\text{TSL}} = f(D)$ (see also [1]). The essential part of the energy absorbed by a crystal is expended on the creation of the defects stable at room temperature. However, only some of these defects remain stable in LiF at 450 K and the photo-stimulated emission of these defects does not undergo thermal quenching. These requirements are fulfilled for F_2 centres, which likely could be used for dosimetric purposes.

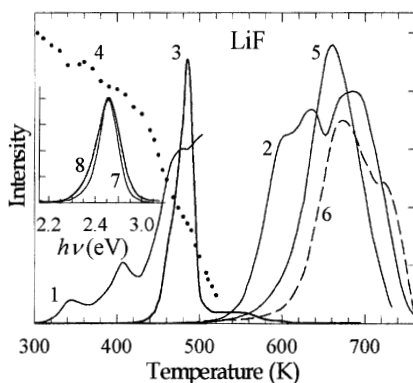


Fig. 4. The integral TSL measured at 300-510 K (1) and 500-750K (2) for a LiF:Mg,Ti crystal irradiated by 5-MeV α particles (1,2) at 300 K or by 5-keV electrons at 6 K (3). The pulse annealing of the 2.75-eV photon-stimulated emission of F_2 centres (1.9 eV) in α -irradiated LiF:Mg,Ti (4). The integral TSL measured for a LiF crystal (Korth) irradiated by ^{238}U (fluence of 2×10^{11} ion/cm 2 , curve 5) or ^{98}Au ions (6×10^{11} ion/cm 2 – 6) at 300 K and preheated to 573 K. The inset shows the normalized stimulation spectra of F_2 centre emission measured at 300 K for α -irradiated LiF:Mg,Ti (7,8) The irradiation dose for curve 8 is forty times higher than for curve 7. $\beta = 2.86 \text{ K s}^{-1}$ (1,3,4) or $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ (2,5,6)

It should be noted that the efficiency of F_2 centre creation by x-rays decreases at $T < 230 \text{ K}$, while the creation efficiency of F_2 remains high under irradiation of LiF (and NaCl) by swift ^{238}U , ^{198}Au etc. ions even at low temperatures (no freezing of defect production). It may be caused by high local heating in the ion tracks, where the density of electronic excitations is very high [13].

The processes discussed above may be useful for the development of radiation physics of solids (under conditions of high excitation density) as well as for the elaboration of personal dosimeters of fast neutrons (see [10,14–16]) required for fission and especially fusion reactors. In our opinion, photostimulated emission of F_2 centres and high-temperature TSL (580–720 K) in LiF are promising factors for the detection of fast neutrons.

Acknowledgements

We would like to thank Prof. Cheslav Lushchik for valuable and stimulating discussions.

References

- [1] S.Nakonechnyi, T.Kärner, A.Lushchik et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 379 (2006).
- [2] A.M.-E.Saar, A.A.Maiste, and M.A.Elango, *Sov. Phys. Solid State* **15**, 1663 (1974).
- [3] A.Lushchik, Ch.Lushchik, M.Kirm et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* (2006) *available online*.
- [4] E.Vasil'chenko, I.Kudrjavtseva, A.Lushchik et al., *Phys. Status Solidi C* **2**, (2005) 405.
- [5] Ch.Lushchik and A.Lushchik, *Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids*. Moscow, Nauka, 1989.
- [6] M.Kirm, A.Lushchik, Ch.Lushchik et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3509 (1998).
- [7] Y.H.Chu and R.L.Mieher, *Phys. Rev. Lett.* **20** 1289 (1968).
- [8] M.Kirm, A.Lushchik, and Ch.Lushchik, *Phys. Status Solidi a* **202**, 213 (2005).
- [9] K.Schwartz, C.Trautmann, A.S.El-Said et al., *Phys. Rev. B* **70**, 184104 (2004).
- [10] V.M.Agranovich and V.L.Ginzburg, *Sov. Phys. JETP* **13**, 683 (1961).
- [11] A.I.Nepomnyachikh, E.A.Radzhabov, and A.V.Erganov, *Colour Centres and Luminescence of LiF Crystals*, Novosibirsk, Nauka, 1984.
- [12] Yu.Aleksandrov, Ch.Lushchik, V.Makhov et al., *Sov. Phys. Solid State* **24**, 968 (1982).
- [13] G.Baldacchini, *J. Lumin.* **100**, 333 (2002).
- [14] K.Schwartz, A.E.Volkov, K.-O.Voss et al., *Nucl. Instr. and Meth. B* **245**, 204 (2006).
- [15] V.V.Kuz'min, Ch.B.Lushchik, F.A.Savikhin et al., *Atomnaya Energiya* **22**, 482 (1967).
- [16] Ch.Lushchik, S.Dolgov, T.Kärner et al., in *Solid State Detectors of Ionizing Radiation*, eds. V.S.Kortov, B.N.Shulgin, and A.Ju.Kuznetsov, Ekaterinburg, Ural State Technical University, 1998, pp. 13–29.
- [17] M.Rodriguez-Villafuerte, *Nucl. Instr. and Meth. B* **152**, 105 (1999).

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. Маарос, С. Наконечный, Е. Шаблонин, Локализованные дырки в монокристаллах MgO, *Физика Твердого Тела* **53**, 1179–1187, 2011].

Trapped-Hole Centers in MgO Single Crystals

S. A. Dolgov, T. Kärner, A. Lushchik*, A. Maaros, S. Nakonechnyi, and E. Shablonin

Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, Tartu, 51014 Estonia

* e-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee

Received October 11, 2010

Abstract—The properties of the majority trapped-hole centers in MgO, such as g -factors, positions of absorption and luminescence bands, and temperatures of thermal destruction, have been analyzed with the emphasis on the observed regular trends and interrelations between the properties of these centers. Particular emphasis has been placed on the positively charged $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ trapped-hole centers, which have a large cross section for recombination with conduction electrons. In these centers, a hole is localized at an oxygen ion near the impurity Be^{2+} or Ca^{2+} ion located at a regular cation site. The generation and transformation of defects due to the recombination of either relaxed conduction electrons with OH^- -containing hole centers or cold and hot electrons with $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ centers have been considered. Using the interrelation of the characteristics of hole centers and taking into account that the recombination emission band revealed at ~ 6.8 eV is due to the Ca^{2+} -containing centers that are stable below 50 K, the prospects for the EPR detection of the $[\text{Ca}]^+$ center at $T < 4.2$ K have been discussed.

DOI: 10.1134/S1063783411060084

1. INTRODUCTION

Magnesium oxide MgO is the simplest representative of the wide-band-gap oxide materials ($E_g = 7.8$ eV) and has been often regarded as their model system. Furthermore, it itself has found various practical applications as an insulator material, irradiation-resistant construction material, laser material, and even as a luminescent material in the UV spectral region (5–7 eV).

Similarly to the majority of alkali halide crystals (AHC), magnesium oxide has a cubic face-centered Bravais lattice, where O^{2-} anions form a close-packed structure. Anions and cations are located at octahedral sites, the ionic radii for O^{2-} and Mg^{2+} are 1.26 and 0.86 Å, respectively. In spite of the similar crystal lattices, the properties of electronic excitations in MgO and AHC are different. In all AHC, at sufficiently low temperatures, a hole after vibrational relaxation inside the valence band undergoes transformation into the self-trapped state in the form of an immobile V_k center, the structure of which was determined via the EPR method: a two-halide quasi-molecule χ_2^- located at two anion sites along the (110) direction [1, 2]. Because of a strong electron–phonon interaction, the self-trapping of excitons also takes place in regular lattice regions of AHC at low temperatures (e.g., [3, 4]). On the other hand, only the manifestations of large-radius free excitons and highly mobile conduction electrons (e) and valence holes (h) have been detected in the reflection and luminescence spectra of MgO at low temperatures. In our opinion, the fundamental

difference in the behavior of the holes in the regular regions of AHC and MgO can also influence the processes of hole trapping by different impurity centers.

The optical properties of MgO depend strongly on the presence of various defects in the crystal. The prevailing defects in nominally pure MgO crystals not subjected to irradiation with heavy particles are the defects introduced during the crystal growth (the so-called as-grown defects): mainly cation impurities, both di- (Ca^{2+} , Mn^{2+}) and trivalent (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}), and, as a consequence, the cation vacancies (v_c) to neutralize an excess charge of the trivalent impurities. When the MgO crystals are irradiated by an ionizing radiation (VUV-radiation, X-rays), free holes are created and then become localized near the cation vacancies (the so-called V -centers). The free electrons are trapped mainly by the impurity cations. In the specially doped crystals, the holes can be localized also near the univalent (Li^+ , Na^+ , K^+) or divalent (Be^{2+}) impurity cations. If the resulting trapped-hole center does not contain a cation vacancy, a different notation is used: [impurity atom]^{effective center charge}, e.g., $[\text{Li}]^0$ and $[\text{Be}]^+$ are, respectively, a hole localized near the Li^+ and the Be^{2+} ion. If a hole center containing a cation vacancy (V center) also contains an impurity ion, the latter is indicated by a subscript, e.g., V_{Al} center, if the center has no effective charge with respect to the neutral lattice, the superscript can be omitted. For MgO, this notation has been widely accepted since the work by Henderson [5]. The EPR established models of the hole centers discussed below are shown in Table 1. A

Characteristics of hole centers in the MgO crystal

Center	Model	Δg_{\perp}	ΔE , eV	E_{abs} , eV	E_{lum} , eV	T_{decay} , K
$V_{\text{OH-Be}}$	$\text{Be}^{2+}-\text{O}^{-}-v_c-\text{OH}^{-}$	0.0227 [8]	1.47	~ 3.2 [8]		400 [8]
V_{Al}	$\text{O}^{-}-v_c-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$	0.0363 [7]	0.92	2.33 [11]	5.2 [15]	375 [17]
V^{-}	$\text{O}^{-}-v_c$	0.0363 [7]	0.92	2.33 [12]	5.2 [15]	420 [17]
V_{F}	$\text{O}^{-}-v_c-\text{F}^{-}$	0.0367 [7]	0.91			345 [17]
V^0	$\text{O}^{-}-v_c-\text{O}^{-}$	0.0372 [7]	0.90	2.37 [12]		345 [17]
V_{OH}	$\text{O}^{-}-v_c-\text{OH}^{-}$	0.0375 [7]	0.89	2.23 [12]		335 [17]
$[\text{Be}]^{+}$	$\text{Be}^{2+}-\text{O}^{-}$	0.0433 [9]	0.77		6.2 [16]	195
$[\text{Li}]^0$	$\text{Li}^{+}-\text{O}^{-}$	0.0522 [7]	0.64	1.83 [13]	5.8 [15]	230 [17]
$[\text{Na}]^0$	$\text{Na}^{+}-\text{O}^{-}$	0.0702 [7]	0.48	1.58 [14]		190 [14]
$[\text{Ca}]^{+}$	$\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{-}$				6.8	50

short discussion of some of their properties is given in the next section.

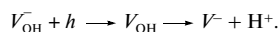
The main constituent of the hole centers is the O^{-} being the hole localized on an anion at a regular site. It is the reason why the properties of the trapped-hole centers are similar in many ways: they are all paramagnetic and can be detected by the EPR method; they give rise to a characteristic UV electron recombination luminescence; each of the centers has a band of optical absorption related to a hole transition between equivalent O^{2-} positions around a defect (the so-called interpolaron optical transitions [6]); the thermal destruction of the center takes place via the release of the hole and gives rise to a thermoluminescence peak. The numerical values of the parameters characterizing these processes (g -factors, the positions of the luminescence and absorption bands, and thermoluminescence peaks) are interrelated and determined by a specific microstructure of the center. Since the publication of the latest review about the properties of the trapped-hole centers in alkaline-earth oxides [7], some new hole centers have been discovered [8, 9], with properties that differ significantly from the properties of the earlier known centers. This has made it possible to track down some semi-quantitative dependences between the various parameters within this family of defects. In this paper, we report on some new findings concerning the V_{OH} centers, and we also present and discuss novel experimental results on the trapping of holes by Ca^{2+} and Be^{2+} impurity ions located at regular cation sites of the crystal lattice.

2. MODELS OF TRAPPED-HOLE CENTERS

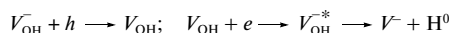
Because of the aforementioned cation vacancies in MgO crystals, whose role is to neutralize the excess charge of trivalent impurities, or interstitial hydrogen in form of the OH^{-} molecular ions, the majority trapped-hole centers in undoped MgO are V_M centers, where M indicates the impurity ion. For example, V_{OH}

center is defined as a $\langle 100 \rangle$ oriented linear defect $\text{O}^{-}-v_c-\text{OH}^{-}$ and V_{Al} center, as the defect $\text{O}^{-}-v_c-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{3+}$ with the same orientation. In principle, M can be any trivalent cation impurity, however, only Al^{3+} has been detected by ENDOR in this role so far. It has to be mentioned that at room temperature, Al^{3+} - and OH^{-} -related as-grown centers exist in the form of V_{OH}^{-} and V_{Al}^{-} . A low-temperature (~ 77 K) ionizing irradiation is needed to populate the latter centers with holes. Another V -type center identified by ENDOR is the V_{F} center, i.e., $\text{O}^{-}-v_c-\text{F}^{-}$. A detailed description of the properties of trapped-hole centers can be found in [5, 7].

The isolated cation vacancies that give rise to V^{-} and V^0 centers ($\text{O}^{-}-v_c$ and $\text{O}^{-}-v_c-\text{O}^{-}$, respectively) do not exist in as-grown crystals and can be produced by electron- or X-irradiation of the crystals containing V_{OH}^{-} centers. In [7], this process is described as follows:



The proton (H^{+}) is trapped elsewhere, primarily forming $\text{Mg}(\text{OH})_2$. However, the validity of this mechanism is questionable. First, the energy released at the hole trapping (~ 0.84 eV [7]) is well below the binding energy of OH^{-} molecule incorporated into a V_{OH} center (~ 4.8 eV [10]). Second, according to our recent measurements, the creation efficiency of V^{-} increases with temperature and drops abruptly to zero at $T \geq 235$ K where the thermal destruction of the V_{OH} center takes place. Therefore, the presence of the V_{OH} centers is an obligatory factor of the process, and we propose another mechanism of V^{-} center formation:



(here and below, the asterisk * denotes the excited state) that is identical to the creation mechanism of

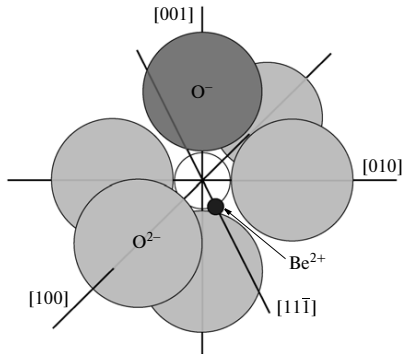


Fig. 1. Model of a $[\text{Be}]^+$ center in MgO according to the EPR data.

radiation defects in AHC. In the case of the considered reaction, the energy released at recombination is sufficient to decompose the OH^- ion. The latter mechanism also explains the absence of the recombination luminescence connected with V_{OH} centers (see Subsection 3.2).

A variety of impurities have been introduced in MgO crystals either by doping during the crystal growth or by thermal diffusion. During crystal growth, univalent Li^+ and Na^+ ions substitute for Mg^{2+} cations, causing the formation of the defects which, because of their effective negative charge, are referred to as $[\text{Li}]^-$ and $[\text{Na}]^-$, respectively. After X- or electron-irradiation at 77 K, the holes become trapped on these centers forming paramagnetic and optically active neutral $[\text{Li}]^0$ and $[\text{Na}]^0$ centers. Both centers have a tetragonal symmetry along the $\langle 100 \rangle$ type axis with structures of Li^+-O^- and Na^+-O^- , respectively. Using an appropriate treatment (thermal quenching, electron irradiation) of the crystal, the $[\text{Li}]^0$ centers with a different thermal stability but the same EPR characteristics can be formed. This phenomenon was explained in [7]: at normal crystal growth, the Li^+ ions are concentrated primarily in the precipitates, randomly distributed in the crystal. Related $[\text{Li}]^0$ centers decay at ~ 230 K. At high temperatures or upon intense irradiation, these precipitates give rise to a lithium rich environment surrounding the precipitate. Due to the charge neutrality, the holes are captured on the neighboring oxygen ions giving rise to the $[\text{Li}]^0$ that are thermally stable even at $T > 295$ K. Thus, 230 K is estimated to be the thermal stability of isolated $[\text{Li}]^0$ centers.

Doping of MgO single crystals with Be results in the formation of a number of new Be-containing centers. In the context of this paper, two of them are rele-

vant: the $V_{\text{OH}-\text{Be}}$ (linear defect $\text{Be}^{2+}-\text{O}^--\text{v}_c-\text{OH}^-$) and the $[\text{Be}]^+$ ($\text{Be}^{2+}-\text{O}^-$, i.e., a hole trapped at an oxygen ion near the impurity Be^{2+} ion) centers. The $[\text{Be}]^+$ center is created by X-irradiation at 77 K, its EPR spectrum is best observed at 4 K and at high microwave powers. The $[\text{Be}]^+$ center (Fig. 1) has a tetragonal symmetry with a slight orthorhombic distortion. This distortion is caused by the off-center position of the small Be^{2+} ion (the ionic radii are 0.41 and 0.30 Å for four- and three-coordinations, respectively) in an Mg^{2+} cation site. The $V_{\text{OH}-\text{Be}}$ centers are created at room temperature by X-irradiation, and their EPR spectrum can be best observed at room temperature. The structure of a $V_{\text{OH}-\text{Be}}$ center is a sum of those of V_{OH} and $[\text{Be}]^+$ centers. Because of the OH^- , the off-center position of the Be^{2+} ion does not manifest itself in the EPR spectrum, it shows a tetragonal symmetry. However, it has a considerable effect on many other center properties.

3. PARAMETERS OF THE TRAPPED-HOLE CENTERS

Let us perform a comparative characterization of the trapped-hole centers described above. In addition to these centers whose models have been firmly verified by EPR, we have included the so far hypothetical $[\text{Ca}]^+$ center in this list.

In the table, the data concerning the Be-containing centers are taken from [8] ($V_{\text{OH}-\text{Be}}$) and [9] ($[\text{Be}]^+$). The temperature of the thermal decay of the $[\text{Be}]^+$ center given in [9] was not correct, because the later measurements showed that this decay was connected with an electron process. According to our latest EPR data, the decay of the $[\text{Be}]^+$ center through the thermal release of holes takes place at 195 K.

In the table, the centers are ordered by their g -factor shift $\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_e$. The symmetry of the $[\text{Be}]^+$ center is not exactly axial, therefore, we computed its g -factor shift using $(g_x + g_y)/2$ instead of g_{\perp} . In the first approximation $\Delta g_{\perp} = 2|\lambda|/\Delta E$, where $g_e = 2.0023$ is the g -factor of the free electron, $\lambda = -0.0167$ eV is the O^- spin-orbit coupling parameter, and ΔE is the separation between the excited $p_{x,y}$ and p_z states of the paramagnetic ion or, alternatively, the energy of the intrapolaron transition. The intrapolaron transition energy calculated using this formula is in the fourth column of the table. The quantity E_{abs} is the experimentally determined energy of the maximum of the optical absorption band. As was shown in [6], the observed optical absorption of the trapped hole centers is due to the transfer of the hole from the axial O^- hole to the equatorial ones, i.e., via inter-polaron transitions. At low temperatures (~ 77 K or less), the X-ray or electron excitation of the MgO crystals containing trapped-hole centers causes the appearance of the lumines-

cence in the UV or VUV spectral region. The position of the luminescence band maximum (measured at 10 K) depends on the type of the centers and is given in the column headed E_{lum} . In the last column, the temperature of the thermal decay of the centers is given (the effective heating rate $\beta = 10$ K/min was used for all the cases). The above-listed parameters reflect the main properties of the trapped-hole centers. The discovery of the Be-containing hole centers has widened the scope of the parameters. Below, we shall compare the parameters of the different centers and point out some coarse semi-quantitative regularities of their values.

3.1. Shift of the g -Factor and Optical Absorption

The value of the g -factor shift (positive shift of g_1 from the free electron g -factor g_e is characteristic of a hole center) is dependent on the magnitude of the axial crystal field at the trapped-hole position: the higher the axial field, the smaller the g -factor shift. Besides the g -factor shift, the increased distance of the excited orbital levels from the ground one manifests itself in the position of the absorption peak and, through the Kronig–van-Vleck mechanism, spin–lattice relaxation time. The latter determines the best temperature for observing the EPR spectra of hole centers. So, the increased width of the EPR spectral lines of the earlier known V -centers prevents their measurement at room temperature, however, it is the best temperature to record the EPR spectra of the $V_{\text{OH-Be}}$ center. On the other hand, the best temperature for EPR measurements of the $[\text{Be}]^+$ center is ~ 4 K. The specific physical properties of the $V_{\text{OH-Be}}$ and $[\text{Be}]^+$ centers, in particular, the small g -factor shift of the $V_{\text{OH-Be}}$ center, derive from the fact that Be^{2+} ion, with the ionic radius considerably smaller than that of Mg^{2+} , relaxes away from the hole localized on an oxygen ion, creating an effective electric dipole in the cation site. For this reason many properties of the $[\text{Be}]^+$ center are close to these of $[\text{Li}]^0$ and $[\text{Na}]^0$ centers, though before the hole trapping the first was a neutral center and two others were negatively charged. In all cases, this is the Coulomb force that keeps the hole within the defect.

The intrapolaron transitions between the energy levels of a paramagnetic O^- ion are forbidden and have a very low intensity. The observed optical absorption of the trapped-hole centers are due to the inter-polaron transitions between the paramagnetic ion and its anion ligands, i.e., hole transfer from O^- ion to the surrounding O^{2-} ions. The ratio between the energies of the measured inter-polaron transitions and those calculated from the g -factor shifts intrapolaron transitions for different trapped-hole centers varies only slightly and is 2.6 ± 0.3 . This gives rise to an approximate interdependence between the g -factor shift and

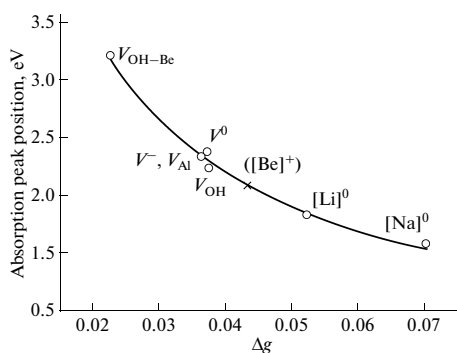


Fig. 2. Relationship between optical absorption and g -factor shift for the trapped-hole centers in MgO. The solid line is just a guideline.

the position of the optical absorption band of the hole centers.

Figure 2 shows the energy of the optical absorption bands in relation to the g -factor shift of the trapped-hole centers. It should be mentioned that the position of the $V_{\text{OH-Be}}$ absorption peak is approximate, since it was determined as a difference between the absorption spectra of the MgO:Be crystal (containing also a significant amount of V_{OH} centers) and MgO crystals highly enriched in hydrogen. Thus, the continuous line in the figure should be regarded as a visual guideline. Nevertheless, it may be used to get a useful hint about the position of optical absorption band or the magnitude of g -factor, if only one of these is known. Based on this reasoning, the inferred point of the $[\text{Be}]^+$ center is also shown in Fig. 2. It follows that the optical absorption of these centers is 2.0–2.1 eV and overlaps heavily with that of V_{OH} centers. That is probably why it has not been detected yet. Taking into account the width of the absorption bands (typical FWHM is ~ 1.0 eV), the optical absorption of MgO crystals caused by the trapped-hole centers may range from less than 1 eV to more than 3.5 eV.

3.2. Recombination of Conduction Electrons with the Holes Localized near the Impurity Ions

The low-temperature irradiation of the MgO single crystals containing purposely introduced impurity hole traps with photons of $h\nu \geq E_g = 7.8$ eV, X-rays or an electron beam cause the formation of electron-hole ($e-h$) pairs. Highly mobile valence holes are rapidly localized near the dominant hole trapping centers, while conduction electrons lose their energy excess down to the bottom of the band via fast vibrational relaxation. Thereupon totally relaxed electrons mainly recombine with the trapped holes. Figure 3 demon-

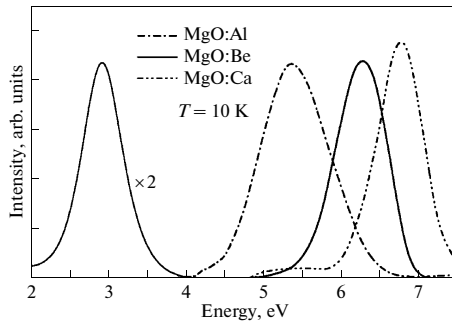


Fig. 3. Cathodoluminescence of MgO single crystals doped with Al, Be, and Ca.

strates the corresponding wide luminescence bands detected using a double VUV monochromator at the excitation of doped MgO single crystals by 10-keV electrons at 10 K. The same luminescence bands have been detected under crystal excitation by synchrotron radiation of 10–30 eV at 6–10 K. The wide emission band with a maximum at ~6.8 eV is related to the electron recombination luminescence in MgO:Ca. This emission is not detected in pure MgO and, therefore, cannot be ascribed to the luminescence of self-trapped excitons. The maximum of the recombination luminescence band in MgO:Be is located at a lower energy (~6.2 eV). The intensity of both recombination emissions drastically decreases (more than by three orders of magnitude) in ~1 s after an electron irradiation is stopped. The continuous weak phosphorescence is typical of the tunnel recombination between spatially separated but trapped electrons and holes. The subsequent heating of an irradiated MgO:Be crystal with a constant rate of $\beta = 10$ K/min from 10 K to $T \geq 190$ K causes the destruction of $[\text{Be}]^+$ centers via hole release and restoration of Be^{2+} at cation sites. The released holes recombine with the electrons still localized at different defect/impurity centers, for instance, with the appearance of the 2.9 eV emission, which is especially intensive in plastically deformed samples and is tentatively connected with the presence of bivacancies.

The thermal decay of the hole centers is caused by a thermal release of the trapped holes and results in a peak of recombination luminescence. Although the process of thermal destruction can be followed using either the thermoluminescence method or pulse annealing of the EPR signal of the centers, the activation energies of the process have been determined only for a few centers. Therefore, we use the temperature of thermal destruction instead. Because of the identical EPR spectra of the V^- and V_{Al} centers (and, maybe, other V_M centers, where M labels a trivalent cation),

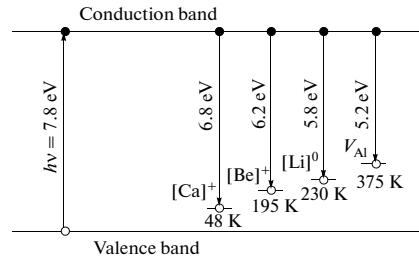
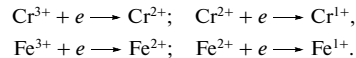


Fig. 4. Schematic energy level diagram of different hole centers according to the position of cathodoluminescence bands in a MgO crystal. The thermal decay temperature of the corresponding center is given as well.

there has been some confusion with them, and the data available in the literature on the thermal destruction temperature of the V^- centers should be handled with caution. According to our EPR measurement, the temperature is 420 K (table).

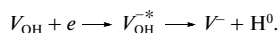
The processes of the thermal decay and recombination luminescence are interconnected by a simple Schön–Klasens model for acceptor centers. At a low-temperature X- or electron irradiation of the MgO crystals, the holes form the trapped hole centers, whereas the electrons are mainly trapped by cationic impurities:



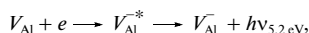
As the crystal is irradiated or the electrons are thermally released from the above-mentioned electron trapping centers (e.g., the thermal destruction of Cr^{1+} center occurs at ~190 K), the recombination luminescence in the UV and VUV spectral region is observed. The position of the luminescence peak is strongly dependent on the hole center type. Figure 3 shows the cathodoluminescence bands for V_{Al} and $[\text{Be}]^+$ centers, the luminescence band at 2.9 eV observed in all the samples and related to the crystal lattice deformation, and also the luminescence band appearing in the Ca-doped MgO crystals. The latter will be discussed later.

Figure 4 demonstrates a simplified energy level diagram of an MgO crystal containing various trapped-hole centers. The position of the energy levels of the corresponding centers within the energy gap is estimated on the basis of the maxima of electron recombination luminescence measured at 10 K under crystal excitation by 10-keV electrons. In line with the above-mentioned diagram, there must be a rough declining linear dependence between the luminescence energy and the depth of the trapped-hole center, i.e., the thermal destruction temperature of the center. This dependence is shown in Fig. 5.

The luminescence arises at the recombination of free electrons with the trapped holes under the crystal excitation by 10-keV electrons at 10 K. The thermal destruction of the centers occurs via hole release from the traps and is accompanied by a hole recombination luminescence. It should be mentioned that, as opposed to other V -type centers, the MgO crystals with the dominant V_{OH} center content, have a very weak recombination luminescence. The possible reason is the same process described above:



In the case of the other V -centers, say V_{Al} centers, the electron recombination results in the UV recombination luminescence



while in the case of V_{OH} centers, the defect creation channel is very effective and dominant.

At the end of this subsection, it should be noted that two types of hole traps exist in MgO crystals: with the effective charge and the neutral ones, with respect to the crystal lattice. Alkali-earth Be^{2+} and Ca^{2+} impurity ions situated at regular cation sites (i.e., $[Be]^0$ and $[Ca]^0$, respectively) or bivalencies serve as three examples of the neutral hole traps. The trapping of radiation-induced holes transforms them into the charged trapped-hole centers. Only $[Be]^+$ trapped-hole centers have been studied in detail. In this study, the processes of the formation and thermal destruction of $[Ca]^+$ centers have been investigated.

3.3. $[Ca]^+$ Center and Hole Self-Trapping

In MgO, Ca^{2+} impurity ions replace regular cations and form substitutional solid solutions with the concentration of calcium ions up to several atomic percent. The ionic radius of Ca^{2+} surrounded by six O^{2-} is larger than that for Mg^{2+} (1.14 and 0.86 Å, respectively). So, the doping of MgO with Ca^{2+} causes the expansion of the crystal lattice. It is obvious that the Ca^{2+} ions situated at cation lattice sites cannot serve as traps for conduction electrons because the ionization energy E_{ion} of a free Ca^+ is about 3 eV lower than that of Mg^+ . On the other hand, the value of E_i for Be^+ is by ~3 eV higher than that for Mg^+ and, in principle, electrons can be trapped at Be^{2+} . However, the effective cross section of electron trapping by Be^{2+} is at least by dozens of times lower than the effective cross section of the recombination for the complex Coulomb centers formed at a hole trapping near the Be^{2+} ions.

The problem of the hole self-trapping in MgO has long been under consideration. In [18], the 6.9 eV luminescence band in MgO single crystals was interpreted as a luminescence of self-trapped or at least relaxed excitons. On the other hand, the theoretical

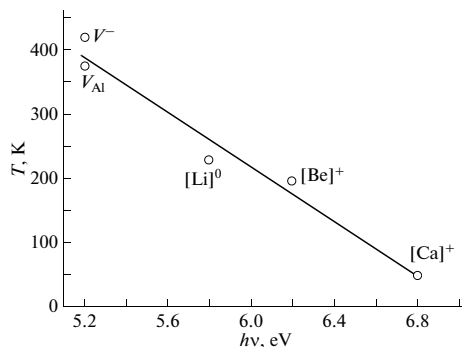


Fig. 5. Relationship between the recombination luminescence peak energy and thermal decay temperature of the trapping hole centers in MgO.

calculations have shown that there cannot occur any self-trapping of holes in a bulk MgO crystal, while the process is possible at low-coordinated sites (corners, kinks, etc.) at MgO (100) surface [19,20]. This conclusion is also consistent with the experimental results [21] that showed a high hole mobility in the bulk MgO.

In [22], a 6.8 eV luminescence peak was reported in Ca-doped MgO crystals and assigned presumably to $[Ca]^+$ center (Ca^{2+} substituting Mg^{2+} next to the hole trapped on an oxygen ion). To verify this conclusion which is in contradiction with the assignment of the ~6.9 eV emission in nominally pure MgO to self-trapped excitons [18], additional investigations of MgO:Ca (~200 ppm) were performed in our laboratory. The crystal was firstly grown from highly pure starting materials by a variation of arc fusion technique and thereafter the second growth was performed using the purest part of the crystal grown in the first stage. Such procedure allowed to reduce additionally the concentration of uncontrolled impurities in MgO:Ca. According to [23], a quasiline emission of free excitons at 7.68–7.70 eV dominates in the photoluminescence spectrum of highly pure MgO, while there is no emission band peaked at 6.8 eV. On the other hand, quasiline emission at 7.65 eV (i.e., shifted toward low-energy region with respect to the emission of free excitons) and intense broadband emission peaked at 6.8 eV were detected in MgO:Ca crystals. The intensity of broadband emission decreases parallel to the decrease of the concentration of calcium impurity ions. The 6.8 eV luminescence is efficiently excited by synchrotron radiation of 7–40 eV, i.e., both below the edge of fundamental absorption and at the formation of free excitons or separated electrons and holes (interband transitions) [24]. The efficiency of 6.8 eV emission is especially high at 25–30 eV, where the values of absorption constant are relatively low, thus

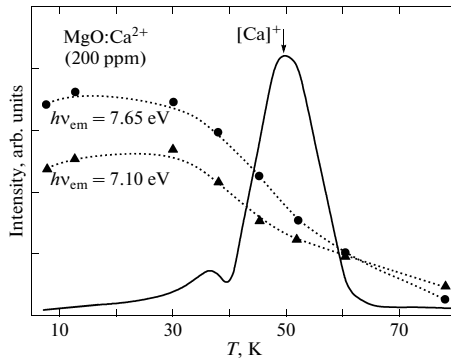


Fig. 6. Temperature dependences of the steady luminescence intensity measured for quasiline emission at 7.65 eV (filled circles) and broadband emission at 7.1 eV (triangles) under excitation of MgO:Ca by a synchrotron radiation of 25 eV and the TSL curve (solid line) measured after irradiation of MgO:Ca by X-rays at 6 K ($\beta = 10$ K/min).

decreasing the outcome of conduction electrons and valence holes at the surface. In addition, the multiplication of $e-h$ pairs, when one exciting photon forms two or even more $e-h$ pairs occurs if the photon energy exceeds ~ 24 eV [24, 25].

Figure 6 demonstrates the temperature dependences of the luminescence intensity measured for quasiline emission at 7.65 eV and broadband emission with the maximum at 6.8 eV (bandwidth of ~ 0.8 eV, the measurement was performed at 7.1 eV) at the steady excitation of MgO:Ca by synchrotron radiation of 25 eV, which selectively forms separated electrons and holes. The absorption constant at 25 eV is significantly lower than those at the beginning of band-to-band transitions, and the 25-eV photons excite crystal regions located rather far from the surface. The thermal quenching of the emissions starts above ~ 40 K and the intensities are decreased by half at about 50 K. To elucidate the processes responsible for the thermal quenching, the thermally stimulated luminescence (TSL) has been measured after irradiation of MgO:Ca by X-rays (50 kV, penetration depths exceeds the thickness of our sample) at 6 K. The TSL was measured for 2.9 eV emission with the heating rate of $\beta = 10$ K/min. The TSL peak at 48 K is dominant for 2.9 eV emission, while a weak TSL peak at ~ 36 K is most noticeable for ultraviolet emission. The TSL has been detected on the background of a weak temperature-independent tunnel phosphorescence with a complex spectral composition. A similar TSL curve ($\beta = 10$ K/min) has been detected in MgO:Ca previously irradiated by 6-keV electrons at 6 K. The analysis of the dependences of steady photoluminescence on temperature and the TSL curves testify that $[\text{Ca}]^+$ cen-

ters are formed after irradiation of MgO:Ca resulting on the hole trapping by Ca^{2+} impurity ions located at regular cation sites. The thermal ionization of $[\text{Ca}]^+$ centers takes place at about 50 K. The hole delocalization causes a sharp attenuation of the 6.8 eV emission because the holes released from $[\text{Ca}]^+$ centers migrate to still localized electrons. The latter recombination process manifests itself in the TSL peak at ~ 48 K in previously irradiated MgO:Ca—thermally released holes recombine with the localized electrons via 2.9 eV emission.

Apparently, hole trapping in MgO single crystals can happen only if there exists an initial distortion or irregularity in the crystal. For example, $[\text{Li}]^0$ and $[\text{Na}]^0$ centers are formed after crystal irradiation from $[\text{Li}]^-$ and $[\text{Na}]^-$ centers, respectively, which are present in the “as-grown” crystals. V^- -type centers are formed from the V_{OH}^- center existing in the “as-grown” crystals as well. In general, a series of the hole centers can be arranged in the order of decreasing the Coulomb interaction stabilizing a hole, which is manifested in the g -factor shift such as: $[\text{Be}]^+ \rightarrow [\text{Na}]^0 \rightarrow [\text{Li}]^0 \rightarrow V_{\text{OH}} \rightarrow V_{\text{Al}} \rightarrow V^0 \rightarrow V^- \rightarrow V_{\text{OH-Be}}$, i.e., the electric dipole ($[\text{Be}]^+$ center), the Coulomb interaction with the electric dipole, a cation vacancy and, finally, a cation vacancy with an electric dipole ($V_{\text{OH-Be}}$).

A “lonely” member of this group is the $[\text{Be}]^+$ center: the Be^{2+} impurity ion has no negative charge with respect to the lattice, and it is not a Coulomb hole trap. However, due to the small ionic radius, the Be^{2+} is shifted from the cation site center, and because of its off-centered position, the electric dipole moment forms. As MgO:Be is irradiated, holes are localized due to their interaction with the dipoles formed, and because of the polarization of the lattice surrounding Be^{2+} ion, the potential well becomes deep sufficient for holes to be stably localized.

In view of this, it could be very instructive to investigate hole trapping in MgO:Ca crystals. Ca is also isovalent with Mg, but its ionic radius $r_{\text{Ca}} = 1.14$ Å is much bigger than that of magnesium $r_{\text{Mg}} = 0.86$ Å. The big ion radius is a reason of the local distortion at the cation vacancy site, thus, possibly allowing a hole to be trapped on the neighboring O^{2-} , forming a $[\text{Ca}]^+$ center. As a result, the 6.8-eV luminescence appears (Fig. 6). According to our experimental data, a TSL peak at 48 K is related to the thermal destruction of $[\text{Ca}]^+$ centers. However, the decisive experiment would be the EPR detection of the $[\text{Ca}]^+$ center but it is technically complicated because the Ca-doped MgO crystal must be irradiated and kept before the measurements at $T < 30$ K. Even though the EPR spectra were measured, the identification of the $[\text{Ca}]^+$ center would be ambiguous, since the spectrum has no hyperfine structure. However, using the interdependence of the hole center parameters presented in the

table and illustrated above, it is possible to predict the approximate characteristics of the $[\text{Ca}]^+$ EPR spectrum. On the basis of these data, this center must be observed at $T < 4$ K in the g -factor region of $g_{\perp} = 2.06$ – 2.10 . It should be mentioned that a hole center undergoes reorientation even at the liquid-helium temperature. If the hopping frequency exceeds the microwave frequency of the spectrometer, the single isotropic line is expected at $g = 2.05$.

4. CONCLUSIONS

Because of similarity of the microstructures of different hole centers in MgO, the main building part of which is an O^- ion in a regular lattice site, the characteristic properties of the hole centers, namely, g -factor values, positions of absorption and luminescence bands, and the thermal destruction temperatures are interrelated and behave in a predictable way, so that it is possible to find out some semi-quantitative dependences between their parameters. These dependences may be useful at guessing the possible positions of the bands of absorption or recombination luminescence of the already known centers or even predicting the properties of the hole centers that have not been observed yet.

It is of interest to compare the processes of a hole localization near the impurity Be^{2+} and Ca^{2+} ions in MgO and near the Na^+ or Rb^+ impurity ions (the ionic radius is smaller or bigger than that of K^+ , respectively) in KCl. The so-called V_{K} centers (a self-trapped hole near the impurity cation, see, e.g., [2]) are efficiently formed in KCl:Na, while such centers are not detected in KCl:Rb crystals. According to luminescent studies, in MgO:Ca crystals, holes are localized near the Ca^{2+} ion that substitutes for a Mg^{2+} with a smaller ionic radius in a regular cation site. Conceivably the effect of a lattice polarization by a hole in the region of an impurity ion in metal oxides is significantly stronger than that in alkali-halide crystals doped with isovalent alkali metals. As a result, the localization of a hole (or an exciton) in MgO occurs even near the impurity whose ionic radius is bigger than that of a regular cation. Since Ca^{2+} do not serve as the electron traps, the recombination of mobile conduction electrons, formed during irradiation of MgO:Ca by photons of $h\nu > E_g$, with the trapped holes causes the intense broadband luminescence peaked at 6.8 eV (see also Fig. 3).

The cross section for the recombination of electrons with charged $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ centers is at least two orders of magnitude as high as that for neutral trapped-hole centers. In MgO, the energy released at the recombination of a cold electron (relaxed down to the bottom of the conduction band) with $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ is not sufficient for the creation of a pair of Frenkel defects, i.e., the formation energy of a Frenkel pair exceeds the energy gap ($E_{\text{FH}} > E_g$). However, non-

relaxed (hot) conduction electrons participate in the recombination with $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ as well providing, in principal, the formation of Frenkel defects. Such hot recombination is in competition with the multiplication process of e - h pairs, when a sufficiently hot conduction electron (or a hot valence hole) is able to create a secondary e - h pair (e.g., [25]). In MgO, the width of the valence band is about 6 eV [26] and hot valence holes do not cause the multiplication of e - h pairs. According to detailed experimental investigations, the efficient creation of secondary e - h pairs occurs if the energy of exciting photons is $h\nu \approx 25$ – 30 eV. So, the energy of non-relaxed conduction electrons in the crystal bulk, which can be involved in hot recombination instead of the multiplication process, is limited by about 11–16 eV. The energy released at the recombination of such electrons with $[\text{Be}]^+$ and $[\text{Ca}]^+$ centers ranges up to 19–24 eV, i.e., is basically sufficient for the non-impact creation of Frenkel pairs near the $[\text{Be}]^+$ or $[\text{Ca}]^+$. Behavior of oxygen interstitials in MgO was theoretically calculated in [27] and the experimental manifestations of these interstitials were detected in neutron-irradiated MgO crystals. Oxygen interstitials, stable up to 700 K [28], can be formed, for instance, with the participation of hot electrons and $[\text{Be}]^+$, $[\text{Ca}]^+$ or other trapped-hole centers. It is worth noting that the favorable conditions for the defect creation via hot e - h recombination are formed at the irradiation of MgO with high-energy heavy ions due to the extremely high density of electronic excitations (e - h pairs) within ion tracks. The further investigation of such processes lies ahead.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to Prof. Ch.B. Lushchik and Dr. M. Kirm for the stimulating interest in this work and valuable discussions.

This study was supported by the Estonian Science Foundation (grant no. 7825) and the European Commission (FP7/2007-2013, grant no. 226716).

REFERENCES

1. T. G. Castner and W. Känzig, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 178 (1957).
2. D. Schoemaker, *Phys. Rev. B: Solid State* **7**, 786 (1973).
3. K. S. Song and R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1996).
4. Ch. B. Lushchik and A. Ch. Lushchik, *Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids* (Nauka, Moscow, 1989) [in Russian].
5. B. Henderson and E. Wertz, *Adv. Phys.* **17**, 749 (1968).
6. O. F. Schirmer, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R667 (2006).
7. Y. Chen and M. M. Abraham, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 747 (1990).

8. S. A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 8881 (2002).
9. S. A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6871 (2003).
10. W. C. Mackrodt and R. F. Stewart, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 5015 (1979).
11. M. J. Norgett, A. M. Stoneham, and A. P. Pathak, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 555 (1977).
12. L. A. Kappers, F. Dravnieks, and J. E. Wertz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1387 (1974).
13. O. F. Schirmer, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 499 (1971).
14. M. M. Abraham, Y. Chen, J. L. Kolopus, and H. T. Tohver, *Phys. Rev. B: Solid State* **5**, 4945 (1972).
15. K. A. Kalder, T. N. Kyarner, Ch. B. Lushchik, A. F. Malysheva, and R. V. Milenina, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **25** (4), 639 (1976) [*J. Appl. Spectrosc.* **25** (4), 1250 (1976)].
16. S. A. Dolgov, V. Isakhanyan, T. Kärner, P. Liblik, A. Maaros, and S. Nakonechnyi, *Radiat. Meas.* **38**, 699 (2004).
17. T. N. Kyarner, A. F. Malysheva, A. A. Maaros, and V. V. Myurk, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **22** (4), 1178 (1980) [*Sov. Phys. Solid State* **22** (4), 684 (1980)].
18. Z. A. Rachko and J. A. Vālbis, *Phys. Status Solidi B* **93**, 161 (1979).
19. A. L. Shluger, R. W. Grimes, C. A. Catlow, and N. Itoh, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8027 (1991).
20. D. M. Ramo, A. L. Shluger, J. L. Gavartin, and G. Bersuker, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155504 (2007).
21. M. Elango, J. Pruulmann, and A. P. Zhurakovski, *Phys. Status Solidi B* **115**, 399 (1983).
22. E. Kh. Fel'dbakh, Ch. B. Lushchik, and I. L. Kuusmann, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39** (2), 54 (1984) [*JETP Lett.* **39** (2), 61 (1984)].
23. E. Feldbach, I. Kuusmann, and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **24/25**, 433 (1981).
24. M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, and E. Vasil'chenko, *Proc. Electrochem. Soc., Ser. PV* **98-24**, 267 (1998).
25. M. Kirm, E. Feldbach, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Maaros, V. Nagirnyi, and I. Martinson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **141**, 431 (1998).
26. A. Lushchik, Ch. Lushchik, M. Kirm, V. Nagirnyi, F. Savikhin, and E. Vasil'chenko, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **250**, 330 (2006).
27. T. Brudevoll, E. A. Kotomin, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **53**, 7731 (1996).
28. L. E. Halliburton and L. A. Kappers, *Solid State Commun.* **26**, 111 (1978).

Translated by Yu. Ryzhkov

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.