НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Казарінов Юрій Геннадійович

УДК 548.4:[544.022.3+544.032.6]+538.958

ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ДЕФЕКТІВ І ДОМІШОК НА ОПТИЧНІ І ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ МАГНІЙ АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.
Роботу виконано в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна МОН України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Грицина Василь Тимофійович,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, доцент кафедри прикладної фізики та фізики плазми

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Рогачова Олена Іванівна,
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" МОН України, професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики

доктор фізико-математичних наук
Жмурін Петро Миколайович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, завідувач відділу пластмасових сцинтиляторів.

Захист відбудеться "14" грудня 2016 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України за адресою: 61001, м. Харків, пр. Науки, 60.

Автореферат розісланий "11" листопада 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат фізико-математичних наук Добротворська М.В

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Діелектричні матеріали широко застосовуються у якості оптичних елементів та джерел світла, резонаторів для оптичних квантових генераторів, систем вимірювання та візуалізації іонізуючого випромінювання. Для більшості застосувань головною вимогою до матеріалів є висока прозорість та можливість додавання люмінесцентних домішок без погіршення механічних і теплових властивостей. Матеріали для дозиметрів та люмінофори повинні мати достатню радіаційну стійкість.

До таких матеріалів належать кристали та кераміка з магній алюмінієвої шпінелі (МАШ), які мають гарну прозорість від інфрачервоного (ІЧ) до ультрафіолетового (УФ) діапазону, що в комбінації зі значною механічною міцністю та високою температурою плавлення дає можливість використовувати вироби зі шпінелі у якості захисних та оптичних елементів авіаційних систем ІЧ наведення, тощо.

Окрім цього, монокристали та кераміка з МАШ здатні витримувати велике радіаційне навантаження до 250 зміщень на атом (зна) без помітного розпухання, що є недосяжним для більшості радіаційно стійких матеріалів [1*]. Завдяки поєднанню виняткової радіаційної стійкості та оптичних властивостей шпінель було запропоновано у якості люмінесцентних екранів для діагностики гарячої плазми у пристроях керованого термоядерного синтезу.

Більшість класичних радіаційно стійких діелектриків є бінарними сполуками: Al_2O_3, MgO, SiC, Si_3N_4, SiO_2. Натомість, МАШ $MgAl_2O_4$ має два катіони та два типи катіонних позицій (тетраедричну та октаедричну), частину яких в ідеальній кристалічній структурі заповнено іонами магнію та алюмінію, відповідно. Наявність ізоморфних рядів шпінелей дозволяє вирощувати кристали шпінелі зі значними концентраціями іонів перехідних металів без зміни кристалічної структури.

Невідповідність розмірів катіонних позицій розмірам іонів (октаедрична тривалентна позиція є більшою за двовалентну тетрапозицію, а іон алюмінію є меншим за іон магнію) призводить до часткової оберненості: у штучних монокристалах та кераміці МАШ до 20% іонів алюмінію розташовані в тетрапозиціях, а така ж кількість іонів магнію перебуває в октапозиціях. Невідповідність валентності іонів та катіонних позицій створює заряджені дефекти, так звані дефекти антиструктури (ДАС), концентрація яких може сягати 2-3 ат.%.

Відносно мала енергія формування пари ДАС дає можливість кристалічній структурі шпінелі реагувати на нейтронне або іонне опромінення збільшенням рівня оберненості (взаємообмін іонами алюмінію та магнію), що дозволяє зберігати структуру кристалів за умов надвисоких доз опромінення [2*].

Оскільки концентрація ДАС є настільки великою, що до 50% іонів кисню формують оточення для цих дефектів, то формування будь-яких інших дефектів у кристалах шпінелі є практично неможливим без взаємодії з ДАС. А завдяки здатності ДАС до локалізації носіїв заряду під дією іонізуючого опромінення ці дефекти мають впливати не лише на процеси формування дефектів, але й на процеси

релаксації електронних збуджень, і вплив ДАС на оптичні властивості МАШ може бути визначальним.

Не зважаючи на багаторічні дослідження змін коефіцієнту оберненості (або концентрації ДАС) під впливом високої температури та опромінення, на теперішній час немає робіт, у яких би досліджувалась взаємодія ДАС з іншими точковими дефектами (як ростовими, так і радіаційними) та іонами домішок у кристалах шпінелі. Через використання декількох, принципово різних, методів вирощування монокристалів та різноманітних технологій формування кераміки спостерігаються невідповідності результатів подібних досліджень різних авторів, навіть за умови використання кристалів з однаковим складом. Також практично відсутні публікації досліджень впливу ДАС на оптичні характеристики та люмінесцентні властивості кристалів шпінелі. Тому дослідження просторового розподілу та взаємодії точкових дефектів у кристалах шпінелі в залежності від їхнього складу, умов виготовлення та дії опромінення є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі прикладної фізики та фізики плазми Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в межах фундаментальних науково-дослідних робіт «Взаємодія потоків частинок і хвиль з матеріалами в задачах з керованого термоядерного синтезу» (2003-2005 № держреєстрації 0103U004199), «Взаємодія електромагнітних хвиль та потоків частинок з матеріалами в плазмових установках» (2006-2008) № держреєстрації 0106U001575, «Вплив домішок на розповсюдження, загасання та поглинання електромагнітних хвиль в плазмових пристроях» (2009-2011) № держреєстрації 0109U001330, «Взаємодія електромагнітних хвиль та пучків заряджених частинок із багатокомпонентною плазмою та матеріалами в пристроях термоядерного синтезу» (2012-2014) № держреєстрації 0111U010006, міжнародних грантів: *CRDF* № UE2-2226 «Просторовий розподіл та взаємодія дефектів у магній алюмінієвій шпінелі, основані на кінетичних дослідженнях радіаційно стимульованих процесів із використанням оптичних методів» (2000-2003), УНТЦ № 2058 «Розробка та дослідження кристалів магній алюмінієвої шпінелі для пристроїв із перетворення енергії» (2004-2006), у яких дисертант був виконавцем.

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження є визначення впливу структурних дефектів та домішок на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі. Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити наступні завдання:

- провести дослідження впливу мольного складу монокристалів шпінелі на концентрацію та властивості оптично активних центрів на ростових точкових дефектах;
- дослідити вплив мольного складу, методів вирощування кристалів шпінелі на властивості центрів люмінесценції, а також вплив точкових дефектів на кінетику люмінесценції;
- вивчити механізми взаємодії іонів домішок, що навмисно додані до складу кристалів з іншими точковими дефектами і вплив домішкових комплексів на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів;

- визначити особливості властивостей оптично активних центрів (ОАЦ), що утворюються на ростових та радіаційних точкових дефектах у кристалах шпінелі.

Об'єктом дослідження є вплив складу та умов вирощування кристалів на оптичні та люмінесцентні властивості магній алюмінієвої шпінелі .

Предметом дослідження є залежність оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів шпінелі від концентрації та просторового розподілу структурних дефектів та іонів домішок.

Методами дослідження є оптичні методи дослідження точкових дефектів у діелектриках:

- оптична спектроскопія;
- люмінесцентна спектроскопія при оптичному та рентгенівському збудженні;
- вивчення кінетики розгорання та загасання фосфоресценції при рентгенівському збудженні.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі отримані наступні нові результати:

1. В кристалах шпінелі $MgO{\cdot}nAl_2O_3$ виявлено та ідентифіковано смуги наведеного поглинання на дефектах антиструктури. Діркова компонента дефектів антиструктури пов’язана зі смугою поглинання 3,78 еВ і її положення не залежить від мольного відношення (n). Смуга поглинання електронної компоненти дефектів антиструктури в стехіометричних кристалах має максимум 4,15 еВ, а для нестехіометричних кристалів $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$ максимум зсувається в 4,46 еВ.
2. Визначено смуги поглинання з максимумами 5,08 та 5,44 еВ оптично активних F^+ та F-центрів, відповідно, на аніонних вакансіях в нестехіометричних кристалах $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$.
3. Розроблено феноменологічну модель кінетики люмінесценції в діелектриках при рентгенівському збуджені, що описує залежність кінетики від тривалості збудження та враховує взаємодію елементарних збуджених зон. Аналіз кінетики рентгенолюмінесценції за допомогою цієї моделі дав можливість визначити тривалість існування іонізованого стану центрів люмінесценції УФ смуги, яка дорівнює 9,9, 2,2 и 0,18 с для монокристалів шпінелі, що отримані методами Вернейля, Чохральського, а також кераміки, відповідно.
4. Показано, що додавання домішки марганцю до кристалів шпінелі спричиняє зростання концентрації дефектів антиструктури та зменшення концентрації пар Шотткі. Для зарядової компенсації аніонної вакансії, на якій формуються стабільні F^+-центри, частина іонів Mn^{2+} займає октаедричні позиції. Решта іонів домішки займає тетрапозиції, але через невідповідність розміру іону марганцю та позиції для зменшення пружних деформацій ґратки поблизу домішки формується пара дефектів антиструктури.
5. Показано, що температура руйнування оптично активних центрів на ростових дефектах антиструктури та створених під дією опромінення нейтронами складає 450ºК, що свідчить про однаковість їх структурних властивостей. При цьому оптично активні центри на ростових вакансіях у кристалах $MgO{\cdot}2{,}2Al_2O_3$ мають

температуру знебарвлення 450ºК, а оптично активні центри на радіаційно створених вакансіях знебарвлюються за температури 650ºК, при цьому форми та положення смуг поглинання співпадають.

Практичне значення одержаних результатів. Визначені смуги поглинання на ДАС дають можливість контролювати ступінь катіонного невпорядкування кристалів (або кераміки), одержаних різними методами, та оцінити можливості їх використання в конкретних пристроях. Розроблено методику визначення кінетичних параметрів люмінесценції кристалів шпінелі при рентгенівському збудженні. Методику засновано на одночасному аналізі кривих розгорання та згасання смуг люмінесценції. Кінетичні параметри є чутливими до методу виготовлення кристалів, що дає можливість оцінювати відмінності кристалів навіть за умов тотожності мольного складу та концентрацій домішок.

Відмінності глибини діркової пастки на дефектах антиструктури в кристалах шпінелі стехіометричного складу, що виготовлені різними методами, вказують на принципову можливість спрямованого керування параметрами дефектів, що впливають на люмінесцентні та, можливо, радіаційні властивості кристалів шпінелі.

Виявлення різної температури знебарвлення оптично активних центрів на вакансіях ростового та радіаційного походження дає можливість відслідковувати радіаційні дефекти при концентраціях від 10^{21} м$^{-3}$, менших за границі виявлення в інших методах.

Використання контрольованого відпалу кристалів та кераміки дає можливість усунути люмінесценцію та погіршення оптичної прозорості в заданих оптичних діапазонах для пристроїв, що працюють за умов іонізуючого опромінення.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні досліджень фото- та рентгенолюмінесценції, обробці та аналізі спектральних та кінетичних залежностей, одержанні більшості спектрів оптичного поглинання, розробці методики та проведенні ступеневого відпалу зразків. Автором проведено аналіз та зіставлення результатів порівняння зміни мольного складу, наявності домішок та опромінення, що дало можливість визначити механізми взаємодії як ростових точкових дефектів, так і радіаційних [1-16].

У роботі [1] проведено дослідження параметрів оптично активних центрів на ростових точкових дефектах, утворених у кристалах шпінелі під дією ультрафіолетового та рентгенівського опромінення.

У роботах [2-5, 9-11, 15] автором досліджено зміни просторового розподілу ростових дефектів та іонів домішок у кристалах шпінелі під впливом різних чинників шляхом установлення параметрів пасток та каналів передачі носіїв зарядів до центрів рекомбінації при рентгенівському збудженні.

У роботах [7, 12] автором було експериментально визначено вплив малих концентрацій іонів марганцю на концентрації та формування кластерів ростових дефектів (вакансій, ДАС) у монокристалах шпінелі.

У роботі [8] автор безпосередньо брав участь в одержанні результатів та аналізі процесів дефектоутворення у монокристалах шпінелі під дією опромінення нейтронами.

У роботах [13, 14] автор провів дослідження впливу мольного складу монокристалів шпінелі та методів вирощування на просторовий розподіл дефектів методами оптичної та люмінесцентної спектроскопії.

У роботах [6, 16] автор брав участь в аналізі результатів дослідження центрів захоплення носіїв заряду методом термостимульованої люмінесценції та розробив модель процесів термостимульованої люмінесценції з урахуванням гасіння в кристалах магній алюмінієвої шпінелі.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені, доповідалися та обговорювались на семи міжнародних конференціях: 12th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-12) (Porto Allegre, Brazil, August-September 2003); 2003 MRS Fall Meeting & Exhibit - Symposium R – Radiation Effects and Ion Beam Processing of Materials (Boston, Massachusetts, USA, December 2003); Міжнародна конференція "Кристаллические материалы" (Харків, Україна, травень-червень 2005 та вересень 2007 р.); 7th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Irradiation (Krakow, Poland, July 2009); Науково-технічна конференція молодих вчених “Люминесцентные процессы в конденсированных средах” (Харків, Україна, листопад 2011 р.); XI міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Харків, Україна, грудень 2013 р.).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 16 роботах, з яких 8 є статтями у наукових фахових виданнях, та 8 - матеріали і тези доповідей конференцій .

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів основного тексту, висновків, списку використаних джерел (145 джерел). Вона містить 133 сторінки, включає 9 таблиць і 41 рисунок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання роботи, указано на її зв’язок з науковими програмами. Відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про публікації й апробації результатів досліджень.

У **першому розділі** «Літературний огляд» зроблено огляд літератури з теми дисертації. Зокрема, розглянуто структуру кристалів магній-алюмінієвої шпінелі різного складу: як номінально чистих, так і з домішками. Розглянуті дефекти кристалів, що пов’язані з особливостями структури: дефекти антиструктури, що є наслідком часткової оберненості, та катіонні вакансії, які компенсують додатковий заряд при відхиленні мольного складу від стехіометричного та входженні іонів алюмінію в тетраедричні позиції. Зібрано та систематизовано інформацію про дослідження ростових та радіаційних точкових дефектів у кристалах шпінелі різного мольного складу та з додаванням різних домішок. Зокрема, зроблено наголос на

оптичних методах дослідження: оптичну спектроскопію, люмінесцентну спектроскопію при оптичному та рентгенівському збудженні, термолюмінесценцію.

Показано, що в опублікованих літературних джерелах здебільше визначають зміни концентрації лише одного з типів точкових дефектів за умов зовнішніх впливів (нейтронне або іонне опромінення, відпал). І, незважаючи на те, що в одних джерелах показано зростання концентрація аніонних вакансій при опроміненні, в інших джерелах при визначенні концентрації дефектів антиструктури дифрактометричними методами вважається, що концентрація аніонних вакансій дорівнює нулю. Також у науковій літературі майже немає даних про оптичні властивості дефектів антиструктури, що мають дуже високу концентрацію (≈3 ат.%) та є унікальними утвореннями в матеріалах з високою радіаційною стійкістю.
Визначено задачу дослідження.

У **другому розділі** «Опис досліджуваних матеріалів, методів обробки та дослідження» описано методи дослідження точкових дефектів, що їх було застосовано в роботі, а також способи вирощування монокристалів, виготовлення кераміки шпінелі, методи обробки та основні фізичні характеристики зразків.

Оскільки шпінель є діелектриком із досить великою шириною забороненої зони, то через це було обрано оптичні методи дослідження, а саме спектроскопію оптичного поглинання, фото- та рентгенолюмінесценцію.

Типова мінімальна кількість оптичних центрів на всій довжині оптичного шляху, яку можна вимірювати в спектрах оптичного поглинання, перевищує 10^{16} см$^{-2}$, що для зразків завтовшки 1 мм дає об’ємні концентрації на рівні 10^{17} см$^{-3}$. Цим концентраційним вимогам задовольняють дефекти в кристалах та кераміці шпінелі, що пов’язані з такими явищами, як оберненість, відхилення складу від стехіометричного, аніонними та катіонними вакансіями. Але більшість із таких дефектів за звичайних умов не є оптично активними, і для перетворення дефектів на оптично активні центри (ОАЦ) кристали опромінювались м’яким іонізуючим випромінюванням: УФ (з енергією фотонів до 7 еВ) та рентгенівським (з енергією фотонів до 40 кеВ) випромінюванням, що не спричиняє створення нових дефектів. Також досліджувались зміни у спектрах поглинання при ступеневому відпалі.

Оскільки чутливість метода спектроскопії оптичного поглинання не є достатньою для реєстрації деяких домішок у номінально чистих кристалах, то для вивчення їх властивостей застосовувались люмінесцентні методи дослідження при фото- та рентгенівському збудженні, що мають необхідну чутливість. Для встановлення механізмів та каналів переносу носіїв зарядів між пастками та центрами люмінесценції проводилися дослідження стаціонарних температурних залежностей інтенсивності та кінетичних характеристик окремих смуг люмінесценції при рентгенівському збудженні.

Для дослідження ОАЦ на радіаційно створених дефектах та їх порівняння з властивостями власних дефектів шпінелі використовувалося реакторне опромінення у змішаному гамма-нейтронному полі.

У **третьому розділі** «Властивості оптично активних центрів на ростових дефектах у номінально чистих кристалах шпінелі» наведені результати дослідження спектрів поглинання ОАЦ на власних дефектах та люмінесценції при

рентгенівському збудженні в номінально чистих кристалах шпінелі різного мольного складу $MgO{\cdot}nAl_2O_3$ та вирощених різними методами, а також кераміки стехіометричного складу.

Застосування ступеневого відпалу до зразків кристалів шпінелі $MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_4$ та $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$, що зазнали рентгенівського та УФ опромінення, дало можливість виділити та ідентифікувати смуги різних ОАЦ у спектрах наведеного оптичного поглинання. Положення максимумів поглинання *V*-центрів (діркові оптичні центри на тетраедричній вакансії) та електронних *F* та F^+-центрів (кисневі вакансії, що захопили два або один електрон, відповідно) в стехіометричних кристалах бралося з літератури.

Також було з'ясовано, що положення максимумів смуг поглинання діркових *V*-центрів не залежить від мольного складу кристалів, тоді як смуги електронних *F*-центрів зсуваються на ≈0,3 еВ у бік більших енергій фотонів для кристалів $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$ у порівнянні з кристалами $MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_4$, що пов'язано з відмінністю параметру ґратки [3*], що становить 0,79890 та 0,80829 нм для кристалів $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$ та $MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_4$, відповідно.

Цю відмінність було використано при ідентифікації ОАЦ на ДАС, формування яких можна записати у вигляді таких реакцій:

$$\left[Al_{tet}^{3+}\right]^{+} + e^{-} \rightarrow \left[Al_{tet}^{3+}\right]^{0},\ \left[Mg_{oct}^{2+}\right]^{-} + h^{+} \rightarrow \left[Mg_{oct}^{2+}\right]^{0}.$$

Параметри смуг поглинання ОАЦ та дефекти, на яких формуються оптичні центри, наведено в Таблиці 1. Сірим фоном виділено параметри ОАЦ, що були визначені вперше.

Таблиця 1. Параметри смуг наведеного поглинання в кристалах шпінелі*

Кристал	$MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_4$		$MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$		
Оптичний центр	Положення максимуму, еВ	Інтенсив-ність, відн. од.	Положення максимуму, еВ	Інтенсив-ність, відн. од.	ΔE, еВ
дірковий центр	2,30		2,23	1,0	0,07
V- центр	3,10	1,0	3,10	0,5	0
центр $\left[Mg_{oct}^{2+}\right]^{0}$	3,78	0,4	3,75	1,8	-0,03
центр $\left[Al_{tet}^{3+}\right]^{0}$	4,15	0,4	4,46	0,8	0,31
F^+ - центр	4,75	0,3	5,08	0,7	0,33
F - центр	5,30	0,3	5,63	1,0	0,33
e-центр	5,90				

* Похибка в визначенні параметрів смуг складає ±0,05 еВ.

Спектри рентгенолюмінесценції монокристалів та кераміки МАШ різного мольного складу без навмисно введених домішок мають подібний вигляд та містять

три виразні смуги: УФ (4,8 еВ), зелену (2,4 еВ) та червону (1,8 еВ), які були ідентифіковані як рекомбінаційна люмінесценція на ДАС, іонах Mn^{2+} в тетраедричній позиції та іонах Cr^{3+} в октаедричній позиції, відповідно.

Кінетика люмінесценції в широкозонних діелектриках при рентгенівському збудженні на відміну від спектрів є чутливою до концентрації та просторового розподілу дефектів в кристалах. Але напівпровідникове наближення не є чинним для опису кінетичних процесів у цьому випадку через просторову неоднорідність збудження, що спричиняє, зокрема, залежність кривих загасання люмінесценції від тривалості збудження. Модель, що враховує це явище, базується на припущенні, що кожен рентгенівський квант формує ізольовану збуджену область, параметри якої визначаються енергією збудження та концентрацією пасток [4*].

Але ця модель не здатна відтворити експериментальні залежності кінетики УФ смуги люмінесценції кристалів МАШ як при розгоранні, так і при загасанні. Відмінність кінетики розгорання УФ смуги для відпалених та попередньо опромінених кристалах свідчить про суттєву взаємодію областей збудження, що утворюються з тими, що вже створені. Із врахуванням взаємодії областей збудження формула, що описує кінетику люмінесценції має наступний вигляд:

$$I(t,\tau) = P\int_{-\tau}^{0} F\left(t-x\right)G\left(\tau+x\right)dx = P\int_{-\tau}^{0} \frac{1-b\cdot\exp\left(-\left(\tau+x\right)/L\right)}{\left(1+\left(t-x\right)/\beta\right)^{\alpha}}dx, \qquad (1)$$

де $F(t)$ – функція Бекереля [4*], що описує загасання окремої області збудження, $G(t)$ – функція, що описує зміни концентрації центрів люмінесценції під час збудження при перекриванні окремих областей, P – інтенсивність збудження, t – тривалість загасання, τ – тривалість збудження, β – тривалість існування іонізованого стану центру люмінесценції, α – показник гіперболи, L – характерна тривалість зростання об’єму областей з повторним збудженням, що відповідає накопиченню центрів люмінесценції, величина b визначає відносний діапазон зміни концентрації центрів люмінесценції під час збудження.

Цю модель було застосовано для аналізу кінетики розгорання та загасання люмінесценції в кристалах шпінелі при рентгенівському збудженні. При цьому вона показала гарний збіг із експериментальними залежностями (Рис. 1). Точками на Рис. 1 показані результати апроксимації експериментальних залежностей, причому відповідні залежності розгорання та згасання описані одним набором параметрів. Експериментальні залежності розгорання люмінесценції іонів домішок аналізувались лише на зростаючий частині (криві 2 та 3 на Рис 1 (а), інтервал 1÷200 с), оскільки у запропонованому підході взаємодія між різними зонами збудження відповідає зростанню кількості центрів люмінесценції, а для іонів домішок перекривання зон спричиняє протилежний ефект, пов’язаний зі зменшенням концентрації носіїв зарядів у зоні провідності через рекомбінацію на УФ центрах люмінесценції.

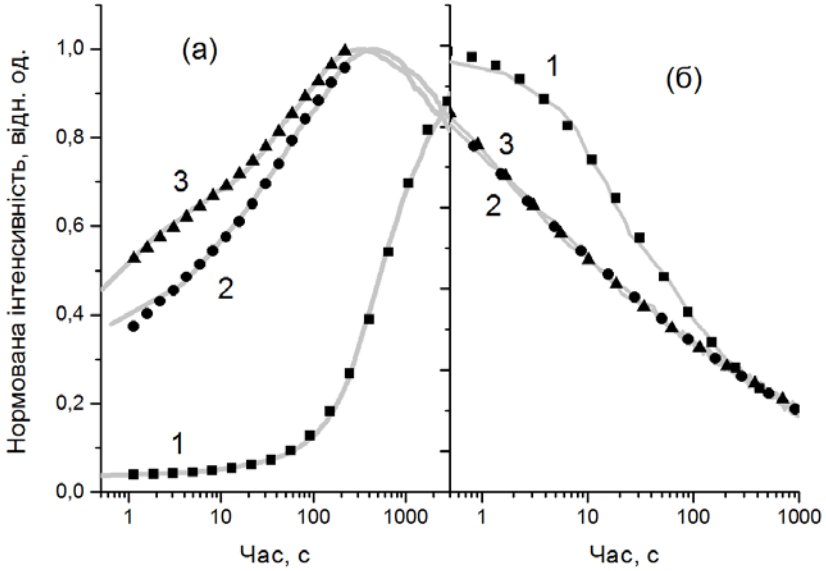

Рис. 1. Залежності розгорання (а) та згасання (б) люмінесценції при рентгенівському збуджені номінально чистих кристалів шпінелі, що вирощені методом Вернейля. Інтенсивність виміряно в максимумах смуг: 1 – УФ рекомбінаційна люмінесценція на ДАС (4,9 еВ); 2 – Mn^{2+} - (2,4еВ); 3 – Cr^{3+} - (1,8 еВ), точки – аналітичні залежності за формулою (1).

Здобуті в результаті аналізу параметри відрізняються для кристалів шпінелі стехіометричного складу, що формувалися за різних умов: монокристали, що вирощені методами Вернейля та Чохральського, а також прозора кераміка. В таблиці 2 наведені параметри центрів люмінесценції УФ смуги. Параметр L залежить як від інтенсивності збудження, так і від параметрів кристалу, тоді як параметр β є характеристикою лише кристалу.

Таблиця 2. Параметри УФ центрів люмінесценції в кристалах шпінелі, отриманих різними методами

Метод отримання кристалів	β,с	L,с
Вернейля	9,9±0,8	538±15
Чохральского	2,2±0,4	7200±700
Кераміка	0,2±0,1	6000±700

Найбільша тривалість існування іонізованого стану для УФ центрів люмінесценції у кристалах, що вирощені методом Вернейля, також спричиняє найменший час накопичення областей збудження. Перевищення характерного часу накопичення областей збудження (параметр L) над тривалістю збудження для кристалів, що вирощені методом Чохральського, та кераміки свідчить про те, що області збудження практично не взаємодіють.

Для з’ясування причин перекриття областей збудження в кристалах, що вирощені методом Вернейля, та відсутності цього явища в інших кристалах було проведено дослідження температурних залежностей інтенсивності стаціонарної люмінесценції при рентгенівському збудженні (Рис. 2). Добре видно, що відмінності

параметру β для різних кристалів корелюють з температурою гасіння УФ смуги люмінесценції.

Температурне гасіння УФ смуги зумовлено вивільненням носіїв та зростанням імовірності розпаду іонізованого стану центру люмінесценції без випромінювання. Спадаюча частина усіх наведених на Рис. 2 залежностей добре апроксимується за допомогою формули Мотта для температурного гасіння люмінесценції:

$$I\left(T\right)=\frac{I_0}{1+a\cdot\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \qquad (2)$$

де I_0 – інтенсивність люмінесценції при нулі температури, T – температура, a – відношення ймовірностей люмінесцентної рекомбінації та імовірності делокалізації носія з пастки при $T=\infty$, E_a – енергія активації процесу гасіння, що дорівнює глибині пастки, k_B – стала Больцмана.

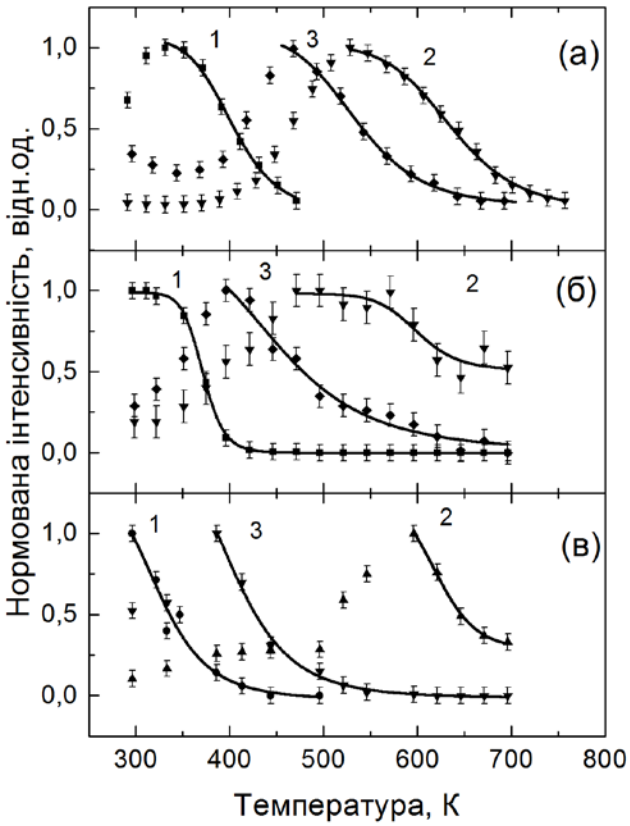

Рис. 2. Залежність інтенсивності люмінесценції при рентгенівському збудженні кристалів шпінелі $MgO\cdot 1{,}0Al_2O_3$ від температури, що вирощені методами: (а) – Вернейля; (б) – Чохральського; (в) – кераміки, що виміряна в максимумах смуг: 1 – УФ рекомбінаційна люмінесценція на ДАС (4,9 еВ); 2 – Mn^{2+} - (2,4еВ); Cr^{3+} - (1,8 еВ). Лінії – апроксимація за допомогою формули Мотта

Таким чином, для кристалів, що отримані за різних умов, зменшення глибини пастки спричиняє зростання швидкості спустошення пасток за кімнатної температури та зменшення стаціонарної інтенсивності люмінесценції.

Хід кривих УФ смуги та люмінесценції іонів домішок у протифазі при підвищенні температури вказує на те, що це не є процес безвипромінювальної рекомбінації, а температурне вивільнення дірки з центрів УФ люмінесценції і її перехоплення іонами домішок.

Окрім того, наведена залежність інтенсивності люмінесценції від температури дає можливість обрати оптичний кристал або кераміку для роботи під опроміненням, які за умов прогріву не матимуть люмінесценції в обраній частині спектрального діапазону.

У **четвертому розділі** «Вплив іонів домішок на концентрацію та просторовий розподіл точкових дефектів» наведені результати дослідження впливу домішки марганцю на ОАЦ через зміни концентрації та просторового розподілу дефектів у кристалах шпінелі. Внаслідок дослідження спектрів оптичного поглинання кристалів шпінелі, що вирощені методом Чохральського, з різною (від номінально чистих до 0,1 мас. %) концентрацією марганцю було з'ясовано, що кристали у вихідному стані є практично прозорими в діапазоні від 1,2 до 4 еВ, але навіть номінально чисті кристали в УФ діапазоні мають помітно більший рівень поглинання у порівнянні з кристалами, що вирощені методом Вернейля. Крім цього, зі збільшенням концентрації марганцю відбувається зсув тих смуг, що спостерігаються (Рис. 3).

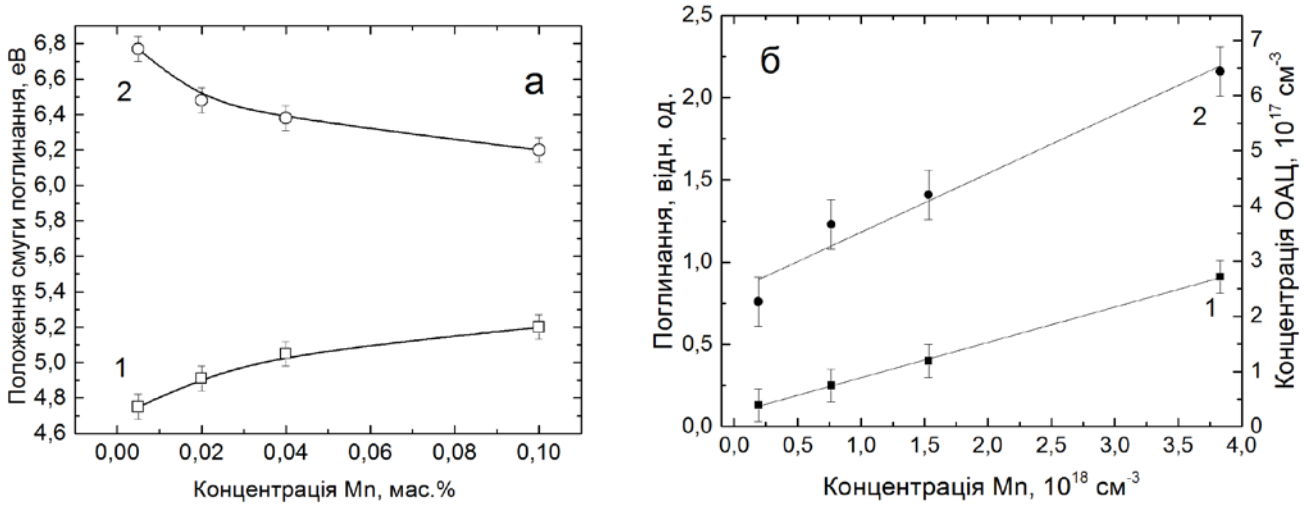

Рис. 3. Спектральне положення (а) та інтенсивність (б) основних смуг поглинання в кристалах $MgAl_2O_4$:Mn в залежності від концентрації марганцю: 1 – F^+-центр; 2 – e^- -центр

Окрім відомої (див. Таблицю 1) смуги F^+-центрів, у спектрах вирізняються ще дві смуги, що пов'язані з поглинанням іонами домішки та з комплексним оптичним центром, що складається з іону марганцю та дефекту кристалічної ґрати. Оскільки для формування оптичних центрів на аніонних вакансіях потрібне опромінення, то існування стабільного F^+-центру свідчить про наявність поряд із аніонною вакансією дефекту з нескомпенсованим зарядом. Лінійна залежність інтенсивності смуги F^+-центрів від концентрації домішки свідчить про те, що цей дефект, імовірно, є іоном марганцю в октапозиції, оскільки іони марганцю мають однакову

здатність розташовуватись як у тетра-, так і в октапозиціях. Відсутність люмінесценції цих іонів пов'язана зі спотвореним аніонним оточенням.

Для з'ясування впливу домішки марганцю на точкові дефекти, що не є оптично активними у початковому стані, кристали було опромінено УФ світлом дейтерієвої лампи, що призвело до формування ОАЦ, спектри поглинання яких представлені на Рис. 4.

З цього рисунку випливає, що збільшення концентрації марганцю спричиняє зростання смуг поглинання ОАЦ на дефектах антиструктури. При цьому відбувається зменшення до відсутності смуг поглинання ОАЦ на ізольованих катіонних вакансіях (3,1 еВ), F^+ та F-центрів (4,75 еВ та 5,3 еВ). Причиною такого перерозподілу дефектів може бути описане раніше зростання концентрації аніонних вакансій у комплексі з іоном Mn^{2+}. В номінально чистих кристалах при формуванні пар Шотткі під час вирощування, аніонна вакансія для зарядової компенсації формується поряд із катіонною вакансією. Наявність домішки створює інший варіант зарядової компенсації аніонної вакансії, що не потребує катіонних вакансій і при концентрації марганцю 0,1 мас. % відбувається повне заміщення пар Шотткі на комплекси вакансія-домішковий іон.

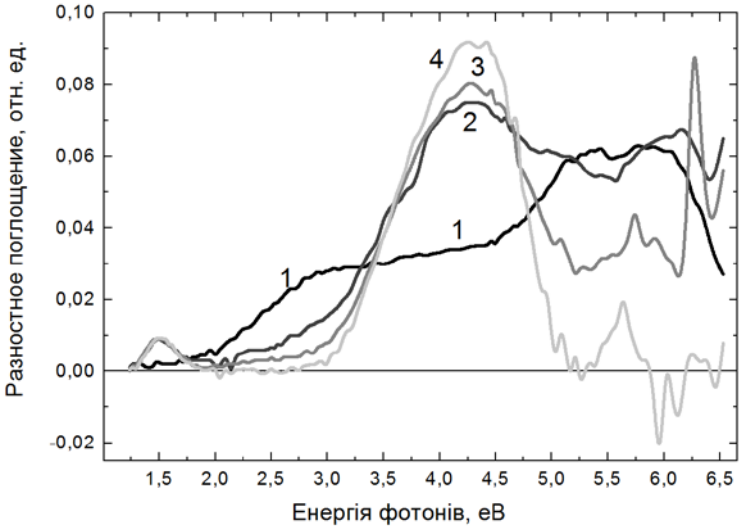

Рис. 4. Різницеві спектри поглинання кристалів $MgAl_2O_4$ з різною концентрацією марганцю після УФ опромінення: 1 – номінально чистий; 2 – 0,02 мас.%; 3 – 0,04 мас.%; 4 – 0,1 мас. %

Відомо, що люмінесцентні та оптичні властивості іонів групи заліза є чутливими до змін кристалографічного оточення та дають можливість реєструвати зміни параметру ґратки та параметру оберненості. Незначні зміни форми спектрів фотолюмінесценції іонів марганцю та хрому в кристалах шпінелі свідчать, що при концентрації марганцю до 0,1 мас.% навколо іонів домішки формується постійне кристалографічне оточення, що не залежить від її концентрації.

Концентраційні залежності інтенсивності люмінесценції при оптичному рентгенівському збудженні суттєво відрізняються завдяки рекомбінаційній природі останньої. Інтенсивність рентгенолюмінесценції іонів марганцю в кристалах із

додаванням домішки в 30 разів перевищує інтенсивність у номінально чистих кристалах і практично не зростає зі збільшенням вмісту марганцю, тоді як при оптичному збудженні інтенсивність люмінесценції *Mn* зростає майже лінійно. Водночас спостерігається гасіння рентгенолюмінесценції УФ смуги та хрому, концентрація якого (зі спектрів фотолюмінесценції) не залежить від концентрації марганцю.

Гасіння УФ люмінесценції при рентгенівському збудженні на тлі збільшення концентрації ДАС пов'язане з формуванням додаткових ДАС при додаванні домішки, поруч із іонами марганцю. При збільшенні концентрації марганцю концентрація «вільних» ДАС зменшується за рахунок комплексів домішка – ДАС у яких центром люмінесценції є іон Mn^{2+}.

Таким чином, іони марганцю у ґратках шпінелі формують навколо тетраедрів комплекси з дефектів антиструктури, що призводить до ефективної передачі збудження з об'єму кристалу до центрів люмінесценції та аніонних вакансій навколо октаедрів, що пригнічує формування катіонних вакансій.

П'ятий розділ «Властивості оптично активних центрів в кристалах шпінелі, опромінених нейтронами» містить результати дослідження особливостей електронної структури дефектів під дією нейтронного опромінення за реакторних умов.

Для з'ясування відмінностей властивостей ростових та радіаційних точкових дефектів у кристалах шпінелі було проведено дослідження кристалів, що були опромінені нейтронами. Опромінення проводилось на дослідницькому реакторі ВВР-СМ. Флюенс швидких нейтронів становив $1{,}8\cdot10^{21}$ н/м^2, теплових – $2{,}7\cdot10^{22}$ н/м^2, доза гамма опромінення – $5{,}9\cdot10^{4}$ Кл/кг. За цих умов у кристалі накопичується близько $1{,}8\cdot10^{-4}$ зна, що є достатнім для реєстрації оптичними методами, але не спричиняє руйнування структури ґратки.

На Рис. 5 наведені спектри поглинання кристалу $MgO{\cdot}2{,}2Al_2O_3$, опроміненого нейтронами, що отримані в режимі ступеневого відпалу, та різницеві спектри. Стрілками на Рис. 5(б) показано зміщення максимумів поглинання ОАЦ в процесі відпалу радіаційних дефектів. Кінцеве положення цього зсуву приводить до положення, що співпадає з положенням F та F^+-центрів (5,08 еВ та 5,63 еВ) у нестехіометричних кристалах $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$. Такий зсув смуг поглинання пов'язано з упорядкуванням структури кристалів, що збурена опроміненням нейтронами, зокрема, рекомбінацією міжвузлових атомів та вакансій.

Зміною концентрації ДАС, що були створені дією нейтронного опромінення, при відпалі до температури 750 К можна знехтувати, оскільки помітні зміни коефіцієнту оберненості відбуваються при тривалому відпалі більше, ніж при 900 К, а тривалість відпалу у цих дослідженнях при кожній температурі становила лише 30 секунд.

Спектр поглинання, що був одержаний після відпалу при температурі 750 К, практично не відрізняється від попереднього, і практично збігається зі спектром зразка-свідка (дві нижні криві на Рис. 5 (а)), що не опромінювався нейтронами.

Відновлення після відпалу спектру поглинання кристалу, що був опромінений нейтронами, вказує на відсутність оптично активних центрів. Щоб з'ясувати можливі відмінності, обидва кристали (зразок-свідок та кристал, опромінений нейтронами) після відпалу до 750 К було опромінено УФ світлом. Дослідження накопичення ОАЦ під дією ультрафіолету показало, що після відпалу до 750 К у кристалі залишилась значна кількість дефектів, створених опроміненням нейтронами.

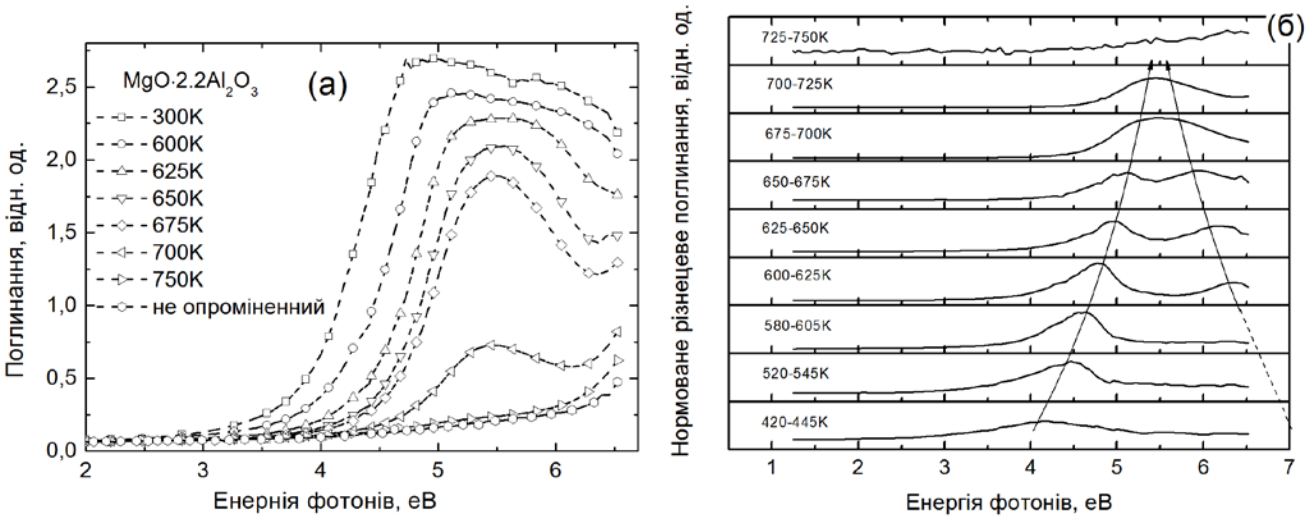

Рис. 5. Спектри оптичного поглинання (а) та послідовні зміни поглинання (б) (нормовані різницеві спектри) нестехіометричних кристалів шпінелі $MgO{\cdot}2{,}2Al_2O_3$, отриманих після нейтронного опромінення та нагріву у зазначеному температурному інтервалі

На Рис. 6. показано, як змінюються інтенсивності трьох смуг поглинання окремих ОАЦ, індукованих УФ опроміненням, при ступеневому відпалі.

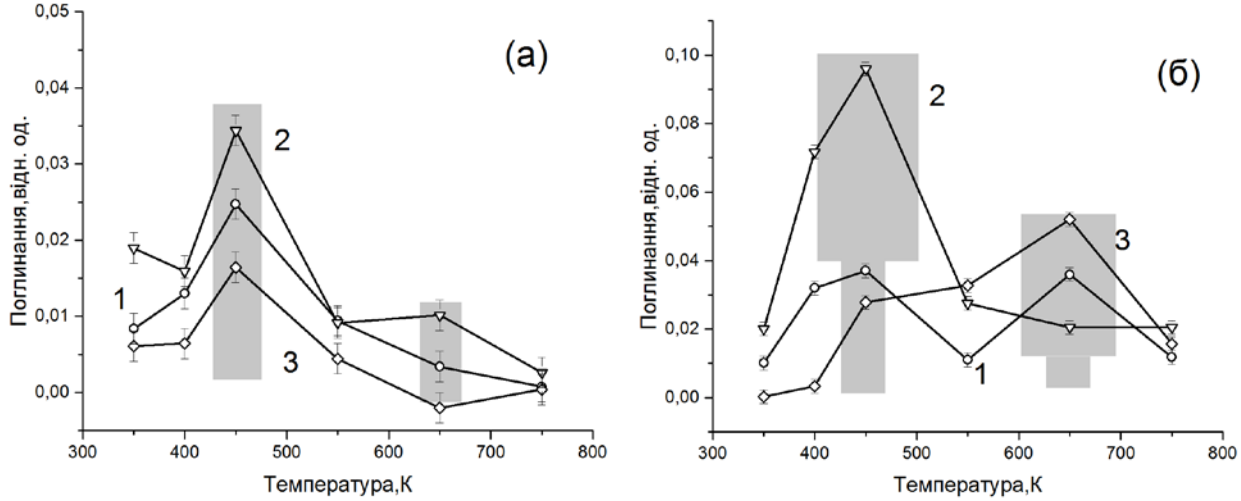

Рис. 6. Зміни поглинання ОАЦ при ступеневому відпалі в кристалах $MgO{\cdot}2{,}2Al_2O_3$, що опромінені УФ світлом: вихідний (а), після опроміненні нейтронами та відпалу до 750 К(б).
1 – *V*-центри (3,1 еВ); 2 – електронна компонента ДАС (4,4 еВ);
3 – F^+-центр (5,1 еВ)

Для наочності масштабу змін на обох рисунках вузькими сірими смугами показані однакові рівні поглинання для температури відпалу 450 та 650 К. Наявність додаткового (у порівнянні з Рис. 6(а)) максимуму терморуйнування ОАЦ на 650 К свідчить про те, що центри на аніонних та катіонних вакансіях радіаційного походження (пари Френкеля) мають більшу температурну стійкість (криві 1 та 3 на Рис. 6 (б)), отже відрізняються за кристалографічним оточенням від ростових дефектів (пар Шотткі). При цьому для ДАС спостерігається лише зростання кількості ОАЦ, що знебарвлюються при 450 К, що вказує на ідентичність ростових та радіаційних дефектів антиструктури.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі визначено закономірності впливу структурних дефектів та домішок на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі. Аналіз одержаних результатів дозволив сформулювати основні висновки роботи:

1. Проведено систематичне вивчення спектрів оптичного поглинання номінально чистих кристалах шпінелі різного мольного складу після УФ та рентгенівського опромінення. Виявлено смуги поглинання оптично активних центрів на дефектах антиструктури та визначені їх параметри для кристалів різного складу $MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_3$ та $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$. З'ясовано, що положення смуг поглинання діркових оптичних центрів не залежить від мольного складу кристалів, а для електронних центрів спостерігається зсув максимумів поглинання зі зростанням вмісту оксиду алюмінію. Це дозволяє визначати мольний склад кристалів, а також відносні концентрації дефектів антиструктури та інших ростових та радіаційних дефектів в кристалах різного складу.
2. Показано, що центри УФ люмінесценції в кристалах шпінелі є парними центрами, оскільки для рекомбінаційної УФ люмінесценції необхідна попередня іонізація діркових центрів на дефектах антиструктури. Якщо тривалість існування дірок на дефектах антиструктури стає меншою за характерну тривалість рекомбінації це спричиняє гасіння УФ смуги люмінесценції. Цього можна досягати як збільшенням температури, так і відхиленням мольного складу від стехіометричного, що спричиняє зменшення глибини діркової пастки.
3. Запропоновано феноменологічну модель кінетики люмінесценції в кристалах шпінелі при рентгенівському збудженні, що враховує залежність кінетики загасання від тривалості збудження і перекриття збуджених просторових областей, що є необхідною умовою для процесу рекомбінаційної УФ люмінесценції. Використання цієї моделі для аналізу кінетики люмінесценції дає можливість визначити тривалість існування іонізованого стану центрів люмінесценції, як на дефектах антиструктури, так і на іонах домішок.
4. З'ясовано, що у кераміці та монокристалах стехіометричної шпінелі, що виготовлені різними методами формуються пастки діркового центру дефектів антиструктури різної глибини і це спричиняє відмінність тривалості існування іонізованого стану центрів УФ люмінесценції. Таким чином, змінюючи термічні параметри процесу формування кристалічної структури шпінелі можна впливати

не тільки на концентрацію, але й на параметри дефектів, навіть за умов тотожного складу кристалів.

5. Показано, що при додаванні домішки марганцю з концентрацією до 0,1 мас.% формується комплекс з іону домішки в тетрапозиції та пари дефектів антиструктури. Такий комплекс має значний переріз захоплення та вірогідність передачі збудження на іон марганцю, який є центром люмінесценції.
6. Встановлено, що частина іонів Mn^{2+} розташовується в октапозиціях і для зарядової та розмірної компенсації формує аніонні вакансії. Це спричиняє зменшення концентрацій вакансій, що формують пари Шотткі аж до їх повного зникнення при концентрації домішки 0,1 мас.%. Оскільки дефіцит заряду іона марганцю в октапозиції є постійним і не потребує попередньої іонізації, як для катіонних вакансій, на таких комплексах формуються стабільні F^{+}-центри, концентрація яких такого ж порядку як концентрація марганцю в октапозиціях.
7. Показано, що попри тотожні спектральні параметри оптично активних центрів на ростових та радіаційних вакансіях у кристалах шпінелі внаслідок відмінності у кристалографічному оточенні оптичні центри на вакансіях радіаційного походження мають більшу температуру знебарвлення. Ця відмінність надає можливість визначати окремо концентрації ростових та радіаційних вакансій та відслідковувати їх зміни при обробці кристалів.

СПИСОК ПРАЦЬ, ЩО БУЛИ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Optical transitions in magnesium aluminate spinel crystals of different compositions exposed to irradiation / V. T. Gritsyna, I. V. Afanasyev-Charkin, **Yu. G. Kazarinov**, K. E. Sickafus // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2004. – Vol. 218, – P. 264–270.
2. X-Ray Luminescence of Defects in Spinel Single Crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. A. Kobyakov, K. E. Sickafus // J. Appl. Spectrosc. – 2004. – Vol. 71, no. 3. – P. 395–399.
3. Gritsyna V. T. Radio-Luminescence of Defects and Impurity Ions in Magnesium Aluminates Spinel Crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, A. O. Moskvitin // Solid State Phenom. – 2013. – Vol. 200. – P. 203–208.
4. Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. A. Kobyakov, I. E. Reimanis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, – 2006. –Vol. 250, no. 1–2. – P. 342–348.
5. Люминесцентные свойства монокристаллов шпинели при воздействии ионизирующих излучений / **Ю. Г. Казаринов**, В. Т. Грицына, В. А. Кобяков, К. Е. Сикафус // Вопросы Атомной Науки и Техники. Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – Том 81, вып. 3. – С. 53-57.
6. Термолюминесценция дефектов стехиометрической магний-алюминиевой шпинели / В. А. Кобяков, В. Т. Грицына, **Ю. Г. Казаринов**, В. Н. Волокитин // Вопросы Атомной Науки и Техники. Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – Том 88, вып. 5. – С. 36–44.

7. Effects of doping with manganese on the optical properties of magnesium aluminate spinel crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. B. Kol'ner, L. A. Lytvynov, K. E. Sickafus // Funct. Mater. – 2005. – Vol. 12, no. 4. – P. 719–724.
8. Gritsyna V. T. Thermal stability of radiation-induced optical centers in non-stoichiometric spinel crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov** // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2006. – Vol. 250, no 1–2. – P. 349–353.
9. Kinetics of growth and decay of radioluminescence in magnesium aluminate spinel crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. A. Kobyakov, K. E. Sickafus // 12th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-12): Final Programme and Abstracts. – Brazil, Porto Allegre, 2003. – P. 101.
10. The Origin of Radiation Resistance of Magnesium Aluminate Spinel / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. A. Kobyakov, K. E. Sickafus // MRS Proc. – 2004. – Vol. 792. – P. R3.8.1–6.
11. X-ray stimulated luminescence in magnesium aluminate spinel / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, A. O. Moskvitin, I. E. Reimanis // 7th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Irradiation: abstract book. – Poland, Krakow, 2009. – P. 2–14.
12. Effects of doping with manganese on the optical properties of magnesium aluminate spinel crystals / V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov**, V. B. Kol'ner, L. A. Lytvynov, K. E. Sickafus // International Conference "Crystal Materials'2005": abstract book. – Ukraine, Kharkov, 2005. – P. 134.
13. Antisite defects and luminescence in spinel crystals / **Yu. G. Kazarinov**, V. T. Gritsyna, V. B. Kol'ner, L. A. Lytvynov, K. E. Sickafus // Abstract book of International Conference "Crystal Materials'2005". Ukraine, Kharkov, 2005. – P. 135.
14. Effect of growth condition on the perfection of magnesim aluminate spinel single crystals / V. B. Kol'ner, L. A. Lytvynov, V. T. Gritsyna, **Yu. G. Kazarinov** // International Conference "Crystal Materials'2007": abstract book. – Ukraine, Kharkov, 2007. – P. 41.
15. **Казаринов Ю. Г.** Кинетика рентгенолюминесценции в кристаллах шпинели при переменном числе центров люминесценции / **Ю. Г. Казаринов**, В. Т. Грицына // Научно-техническая конференция молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах»: Тезисы докладов. – Украина, Харьков, 2011. – С. 37–38.
16. **Казаринов Ю. Г.** Термолюминесценция и температурные зависимости интенсивности рентгенолюминесценции в кристаллах магниий алюминиевой шпинели / **Ю. Г. Казаринов**, В. Т. Грицына, В. А. Кобяков // XI Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах»: Матеріали. – Україна, Харків, 2013. – С. 97.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1*. Dimensional stability, optical and elastic properties of $MgAl_2O_4$ spinel irradiated in FFTF to very high exposures / F. A. Garner, G. W. Hollenberg, F.D. Hobbs, J.L. Ryan, Z. Li, C.A. Black, R.C. Bradt // J. Nucl. Mater. – 1994. – Vol. 212–215. – P. 1087–1090.

2*.Cation disorder in high dose, neutron-irradiated spinel / K.E. Sickafus, A.C. Larson, N.Yu, M. Nastasi, G.W. Hollenberg, F.A. Garner, R.C. Bradt // J. Nucl. Mater. – 1995. – Vol. 219. – P. 128–134.
3*.Bunch J. Mollwo-Ivey relation between peak color-center absorption energy and average oxygen ion spacing in several oxides of group-II and -III metals/ J. Bunch // Physical Review B. – 1977. – Vol. 16, no. 2. – P. 724–725.
4*.Дегода В.Я. Фосфоресценція кристалофосфорів при рентгенівському збудженні / В.Я. Дегода // УФЖ. – 2001. – Vol. 46, №.1. – С. 105–112.

АНОТАЦІЯ

***КАЗАРІНОВ Ю.Г. Вплив структурних дефектів і домішок на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі.* - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2016.

Дисертацію присвячено дослідженню впливу концентрації та просторового розподілу структурних дефектів та іонів домішок на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі.

Проведено дослідження зміни концентрації та просторового розподілу дефектів антиструктури в кристалах та кераміці шпінелі в залежності від мольного складу та методів вирощування номінально чистих монокристалів шпінелі. З'ясовано, що дефекти антиструктури формують просторово корельовані пари, які є центрами УФ люмінесценції. Відхилення мольного складу від стехіометричного призводить до зменшення параметру ґратки, що впливає на спектральні характеристики як центрів поглинання, так і центрів люмінесценції. Для кристалів одного складу різні умови формування кристалів спричиняють відмінності в енергетичній глибині пасток, які впливають на кінетичні параметри люмінесценції. Показано, що концентрація дефектів антиструктури зростає при додаванні домішок та під дією опромінення нейтронами.

При використанні оптичних виробів із кристалів шпінелі в умовах опромінення можна уникати небажаного погіршення прозорості та/або люмінесценції шляхом підтримання належної температури кристалів.

Ключові слова: магній алюмінієва шпінель, дефекти антиструктури, оптична спектроскопія, рентгенолюмінесценція, точкові дефекти, нейтронне опромінення.

АННОТАЦИЯ

***Казаринов Ю.Г. Влияние структурных дефектов и примесей на оптические и люминесцентные свойства кристаллов магний алюминиевой шпинели.* - Рукопись**.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена исследованию влияния концентрации и пространственного распределения структурных дефектов и ионов примесей на оптические и люминесцентные свойства кристаллов магний алюминиевой шпинели.

В работе проведено систематическое изучение спектров оптического поглощения номинально чистых кристаллах шпинели различного мольного состава после УФ и рентгеновского облучения. Обнаружены полосы поглощения оптически активных центров на дефектах антиструктуры и определены их параметры для кристаллов состава $MgO{\cdot}1{,}0Al_2O_3$ и $MgO{\cdot}2{,}5Al_2O_3$. Было выяснено, что положение полос поглощения дырочных оптических центров не зависит от мольного состава кристаллов, а для электронных центров наблюдается увеличение энергии максимумов при повышении содержания оксиду алюминия. Это позволяет определять мольный состав кристаллов, а также относительные концентрации дефектов антиструктуры и других ростовых и радиационных дефектов в кристаллах различного состава.

Показано, что центры УФ люминесценции в кристаллах шпинели являются парными центрами, так как в отличие от ионов примесей для рекомбинационной УФ люминесценции необходимо предварительная ионизация дырочных центров на дефектах антиструктури. Если время жизни дырки на дефектах антиструктуры становится меньше характерного времени рекомбинации, это приводит к тушению УФ полосы люминесценции. Этого можно добиться как повышением температуры, так и отклонением мольного состава от стехиометрического, что приводит к уменьшению глубины дырочной ловушки.

Предложена феноменологическая модель кинетики люминесценции в кристаллах шпинели при рентгеновском возбуждении, которая учитывает зависимость кинетики затухания от продолжительности возбуждения и перекрытие возбужденных пространственных областей, что является необходимым условием для рекомбинационной УФ люминесценции. Применение этой модели для анализа кинетики люминесценции дает возможность определять время жизни ионизированного состояния центров люминесценции как на дефектах антиструктуры, так и на ионах примесей.

Выяснено, что в керамике и монокристаллах стехиометрической шпинели, полученной различными методами формируются ловушки дырочного центра дефектов антиструктуры разной глубины и это приводит к отличию в время жизни ионизированного состояния центров УФ люминесценции. Таким образом, изменяя температурные параметры процесса формирования кристаллической структуры шпинели можно влиять не только на концентрацию, но и на параметры дефектов, даже при условии идентичного состава кристаллов.

При добавлении примеси марганца с концентрацией до 0,1ат.% формируется комплекс из иона примеси в тетрапозиции и пары дефектов антиструктуры. Такой комплекс имеет значительное сечение захвата и передачи возбуждения на ион марганца, который является центром люминесценции.

Установлено, что часть ионов Mn^{2+} занимает октапозиции и для зарядовой и размерной компенсации формирует анионные вакансии. Это приводит к уменьшению концентрации вакансий, образующих пары Шоттки вплоть до их

полного исчезновения при концентрации примеси 0,1ат.%. Так как дефицит заряда иона марганца в октапозиции постоянный и не требует ионизации, как для катионных вакансий, на таких комплексах формируются стабильные F^{+}-центры, концентрация которых равна концентрации марганца в октапозициях.

Показано, что несмотря на совпадающие спектральные свойства оптически активных центров на ростовых и радиационных вакансиях в кристаллах шпинели из-за отличий кристаллографического окружения оптические центры на вакансиях радиационного происхождения имеют большую температуру обесцвечивания. Это отличие дает возможность независимо определять концентрации ростовых и радиационных вакансий и следить за их изменением при обработке кристаллов.

Невысокая термическая стабильность радиационных дефектов и оптически активных центов позволяет использовать кристаллы и керамику шпинели в оптических устройствах, работающих под облучением. Выбирая метод получения и температуру кристаллов, можно устранить как снижение прозрачности, так и люминесценцию в требуемом спектральном диапазоне.

Ключевые слова: магний алюминиевая шпинель, дефекты антиструктуры, оптическая спектроскопия, рентгенолюминесценция, точечные дефекты, нейтронное облучение.

ABSTRACT

***Kazarinov Yu.G. Influence of the structure defects and impurities on the optical and luminescence properties of the magnesium aluminate spinel crystals*. - Manuscript**.

The dissertation for a candidate degree on Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics.- Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2016.

The dissertation is devoted to the investigation of the influence of concentration and spatial distribution of structure defects and impurity ions on the optical and luminescence properties of magnesium aluminate spinel crystals.

Changes in the concentration and spatial distribution of antisite defects of in spinel crystals and ceramics caused by molar composition and growth methods of nominally pure single crystals of spinel are studied. It was established that antisite defects form a spatially correlated pairs, which serve as UV luminescence centers. Deviation from the stoichiometric molar composition results in reduction of lattice parameter that affects the spectral characteristics of the absorption centers as well as luminescence centers. For crystals with the same composition, different growth conditions of crystals cause differences in the energy depth of the traps that affect the kinetic parameters of luminescence. It is shown that the concentration of antisite defects increases with the addition of impurities and under neutron irradiation.

When using the spinel crystals for producing the optical devices applied under the irradiation conditions one can avoid undesirable decreasing of transparency and/or luminescence by maintaining the appropriate temperature of the crystals.

Key words: magnesium aluminate spinel, antisite defects, optical spectroscopy, radioluminescence, point defects, neutron irradiation.