

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ШПИНЕЛИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

*Ю.Г.Казаринов, В.Т.Грицына, В.А.Кобяков*

*Харьковский национальный университет им.В.Н.Каразина, г.Харьков, Украина,  
К.Е.Сикафус*

*Лос-Аламосская национальная лаборатория, Лос-Аламос, НМ, США*

Досліджено люмінесценцію монокристалів магній алюмінієвої шпінелі різного складу при збудженні рентгенівським опроміненням. Показано, що визначну роль у процесах переносу носіїв заряду відіграють структурні дефекти, що пов'язані з катіонним неупорядкуванням (так звані дефекти антиструктури), концентрація яких може дорівнювати  $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . При застосуванні відповідного температурного режиму можливо використання його для оптичних вікон в пристроях керованого термоядерного синтезу.

Исследована люминесценция монокристаллов магний алюминиевой шпинели различного состава при возбуждении рентгеновским излучением. Показано, что определяющую роль в процессах переноса носителей зарядов и люминесценции играют структурные дефекты, связанные с катионным разупорядочиванием, (т.н. дефекты антиструктуры), концентрация которых достигает  $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Благодаря влиянию температуры на интенсивность и временные характеристики люминесценции, при подборе соответствующего режима возможно использование этого материала в качестве окон для вывода оптического излучения из камер УТС.

The x-ray stimulated luminescence of magnesium aluminate spinel of different composition was investigated. It was shown, that luminescence properties and charge transfer in crystals are attributed to the centers on antisite defects. Due to high concentration (up to  $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) of this type defects they determine kinetic not only luminescence on antisite defects but on impurities also. Because of strong temperature dependence of luminescence intensities and temporal characteristics it is possible to use this material as optical windows in CTNR devices under chosen temperature condition.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

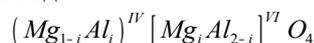
Для диагностики плазмы в реакторах УТС возникает необходимость вывода из камеры оптического излучения в широком спектральном диапазоне. Это требует применения для окон материалов высокой прозрачности, обладающих высокой стойкостью к облучению нейтронами, ионами и электромагнитным излучением по отношению как к оптическим, так и механическим свойствам. Перспективным материалом для оптических окон является магний алюминиевая шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) благодаря таким свойствам как высокая прозрачность от ИК до УФ диапазона, а также малое разбухание, сохранение упругих свойств и твердости при экстремальных дозах нейтронного и ионного облучений [1].

Однако облучение вакуумным УФ- или рентгеновским излучением приводит к появлению собственной люминесценции и даже небольшие дозы вызывают возрастание оптического поглощения в видимой и УФ-области [2], что будет приводить к искажению полезного диагностического сигнала.

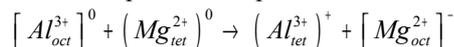
В настоящей работе исследована люминесценция номинально чистых монокристаллов магний алюминиевой шпинели различного состава при воздействии рентгеновского облучения. Рассмотрены механизмы люминесценции и возможные методы управления люминесцентными характеристиками для обеспечения минимального влияния материала на проходящее оптическое излучение.

## 2. СТРУКТУРА ШПИНЕЛИ

Магний алюминиевая шпинель – сложный оксид, имеющий кубическую решётку с  $Fd\bar{3}m$  симметрией и содержащий 32 атома кислорода в элементарной ячейке которые образуют плотную упаковку. В нормальной шпинельной структуре катионы занимают 16 из 32 октапустот и 8 из 64 тетрапустот в элементарной ячейке. Естественная шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) является нормальной, в которой ионы  $\text{Mg}^{2+}$  занимают тетрапозиции, а ионы  $\text{Al}^{3+}$  – октапозиции. Синтетические кристаллы шпинели частично обращены, то есть часть катионов  $\text{Mg}^{2+}$  занимают октапустоты и столько же катионов  $\text{Al}^{3+}$  – тетрапустоты. Если ввести параметр обращённости  $i$  то химическая формула такой шпинели может быть записана в следующем виде:



В результате образуются заряженные пары дефектов антиструктуры (ДАС), которые способны захватывать дырки и электроны:



Для большей части искусственно выращенных кристаллов параметр обращённости составляет  $0.15 \dots 0.27$ . [3]

В кристаллах с избытком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  доля тетрапозиций, занятых ионами  $\text{Al}^{3+}$ , увеличивается, что приводит к уменьшению параметра решётки с  $8.084 \text{ \AA}$  для  $n=1$  до  $7.9783 \text{ \AA}$  для  $n=3.1$ . При этом для зарядовой компенсации образуются октаэдрические вакансии

[4]. Так для кристаллов  $MgO \cdot 3.1Al_2O_3$  ионы  $Al^{3+}$  занимают 65.3% тетрапозиций, ионы  $Mg^{2+}$  занимают только 4.1% октапустот, 20.4% которых остаются вакантными, [5] и общую формулу для такой структуры с учётом обращённости можно записать в таком виде:

$$(Mg_{1-x-i}Al_{x+i})^{IV} [Al_{2-x/3-i}w_{x/3}Mg_i]^{VI} O_4,$$

где  $x = (n-1)/(n + \frac{1}{3})$ .

### 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были использованы монокристаллы магний-алюминиевой шпинели  $MgO \cdot 1.0Al_2O_3$  и  $MgO \cdot 2.5Al_2O_3$ , выращенные методом Вернейля. Из булы вырезались образцы размерами  $12 \times 10 \times 0.7$  мм и оптически полировались с двух сторон. Рентгено-флуоресцентный анализ показал следующий состав примесей: 76 ppm Fe, <8 ppm Mn, <8 ppm Cr для стехиометрических кристаллов и менее 5 ppm для этих примесей в нестехиометрических кристаллах.

Рентгенолюминесценция (РЛ) возбуждалась излучением острофокусной трубки БСМ-1 с медным анодом при напряжении 45 кВ и токе анода 300 мкА. Образцы располагались под углом  $45^\circ$  к источнику излучения и входному окну зеркального конденсора. Излучение образцов анализировалось двойным светосильным монохроматором МДР-1 и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-106 в спектральном диапазоне 6.2...1.55 эВ (200...800 нм). Разрешение монохроматора 1.6 нм в диапазоне 200...500 нм и 3.2 нм в диапазоне 400...800 нм. Полученные спектры были нормированы на спектральную характеристику фотоумножителя. Для синхронизации начала измерения зависимостей интенсивности от времени с моментом начала и прекращения облучения при разгорании и затухании рентгеновская трубка снабжена затвором с электромагнитным управлением. Постоянная времени цепи регистрации около 1 с ограничивает возможность измерения быстрых процессов в начале и после прекращения облучения. Температура образцов в диапазоне от комнатной до  $600^\circ C$  поддерживается системой автоматического регулирования с погрешностью менее  $0.1^\circ C$ . Нагрев латунной печки малой массы, на которой располагается образец, производится излучением нихромового нагревателя мощностью 60 Вт. Контроль температуры производится хромель-алюмелевой термопарой, расположенной вблизи образца. Градиент температуры на образце толщиной 0.7 мм составляет менее  $0.5^\circ C$  при температуре до  $200^\circ C$  и менее  $5^\circ C$  при температуре до  $600^\circ C$ .

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1 спектры рентгенолюминесценции

При облучении шпинели рентгеновским или вакуумным УФ излучением, не зависимо от состава, кристаллы излучают свет в УФ, зелёной и красной областях спектра.

Полоса люминесценции 2.38...2.40 эВ связана с переходами в ионе  $Mn^{2+}_{tet}$  [6], а серия узких линий с энергией около 1.8 эВ приписывается переходам в ионе  $Cr^{3+}_{oct}$  [7]. Наиболее интенсивная полоса в спектрах в области 4.9 эВ связывается с люминесценцией при туннельной рекомбинации локализованных электронно-дырочных пар на дефектах антиструктуры [2].

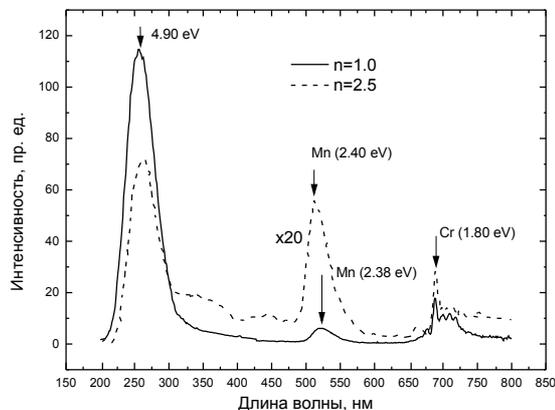


Рис. 1. Спектр рентгенолюминесценции монокристаллов шпинели  $MgO nAl_2O_3$  различного состава

При детальном анализе УФ полосы РЛ (рис. 2) видно, что она состоит из двух составляющих (recomb. 1 и recomb. 2), а в нестехиометрических кристаллах дополнительный максимум 3.6 эВ (recomb. 3) имеет большую относительную интенсивность. Существование двух максимумов с близкими энергиями переходов связано с наличием двух неэквивалентных положений для иона алюминия в тетраэдрической позиции вблизи иона магния в октаэдрической координации.

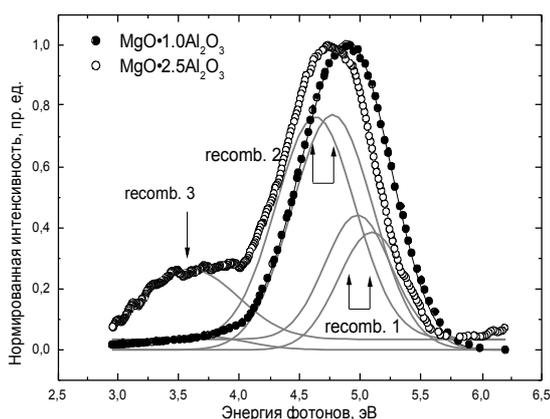


Рис. 2. УФ люминесценция кристаллов шпинели различного состава и разложение на составляющие

В идеальной решетке нормальной шпинели на минимальном расстоянии  $a\sqrt{11}/8$  от каждого атома алюминия расположено 6 атомов магния. Так как положения 4 и 2 ионов магния эквивалентны, то отношение интенсивностей в УФ полосе составляет 2:1. Увеличение интенсивности полосы 3.6 эВ в кри-

сталлах с  $n > 1$ , вероятно, связано с влиянием заряд-компенсирующих октаэдрических вакансий (для  $n=2.5$  около 18% октапозиций вакантны). Из-за уменьшения количества октаэдрического магния в нестехиометрической шпинели интенсивность люминесценции в УФ- области снижается.

## 4.2 Кинетика люминесценции

После прекращения облучения для всех линий наблюдается длительное послесвечение. Для стехиометрических кристаллов, благодаря значительной интенсивности, УФ полосу можно наблюдать несколько часов (рис. 3).

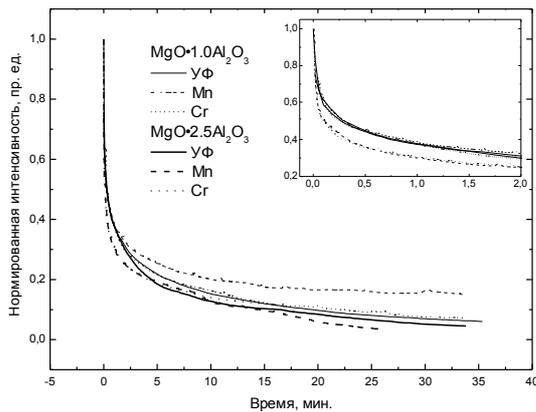
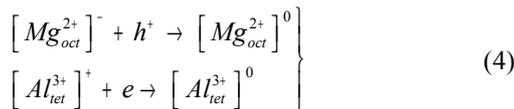


Рис. 3. Затухание люминесценции монокристаллов шпинели после возбуждения рентгеновским излучением. На вставке начальный участок кривых затухания

При рентгеновском облучении шпинели происходит ионизация и перезарядка ДАС:



Значительная энергия рентгеновских фотонов приводит к образованию таких пар не только на минимальном расстоянии, но и пространственно разделённых, а для туннельной рекомбинации пары  $[Mg_{oct}^{2+}]^0 - [Al_{tet}^{3+}]^0$  необходимо, чтобы эти центры находились на минимальном расстоянии. В противном случае имеются две заряженные пары  $([Mg_{oct}^{2+}]^- - [Al_{tet}^{3+}]^0)^-$  и  $([Mg_{oct}^{2+}]^0 - [Al_{tet}^{3+}]^+)^+$ , каждая из которых притягивает к себе недостающий компонент не скомпенсированным зарядом. При этом для формирования пары  $([Mg_{oct}^{2+}]^0 - [Al_{tet}^{3+}]^0)^0$  электроны будут перемещаться, перезачатываясь центрами  $[Al_{tet}^{3+}]^+$ . В свою очередь, дырки, захваченные центрами  $[Mg_{oct}^{2+}]^-$ , будут перемещаться, перезачатываясь центрами  $[Mg_{oct}^{2+}]^-$ . В процессе рекомбинации количество нейтральных пар  $([Mg_{oct}^{2+}]^- - [Al_{tet}^{3+}]^+)$  увеличивается, а среднее расстояние между парами  $[Al_{tet}^{3+}]^- - [Al_{tet}^{3+}]^+$  и  $[Mg_{oct}^{2+}]^- - [Mg_{oct}^{2+}]^-$  падает. Когда среднее расстояние между элементами пар становится больше расстояния экранировки поля центра,

процесс переноса зарядов прекращается, и далее процесс затухания определяется только характеристиками пары  $([Mg_{oct}^{2+}]^0 - [Al_{tet}^{3+}]^0)^0$ , и дальнейшее затухание люминесценции происходит по гиперболе первой степени, характерной для туннельной рекомбинации [8]. Поскольку при степенной зависимости интенсивности скорость затухания падает, то в качестве параметра, характеризующего время затухания, использовано  $\tau_{0.5}$  – время уменьшения интенсивности в 2 раза относительно исходной интенсивности. При комнатной температуре  $\tau_{0.5} = 16 \dots 20$  с для всех линий.

В нестехиометрических кристаллах из-за увеличения количества Al в тетраэдрической координации среднее расстояние между парами  $[Al_{tet}^{3+}]^- - [Al_{tet}^{3+}]^+$  падает в 1,45 раза для  $n=3.1$ . Этот фактор, а также низкая концентрация ДАС приводит к более быстрому затуханию УФ люминесценции и более раннему переходу кинетики к гиперболе первой степени.

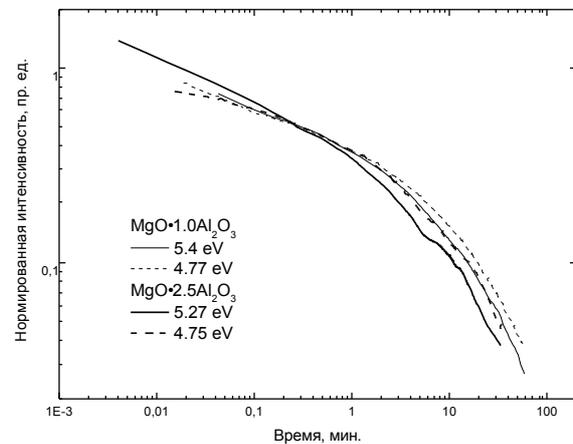


Рис. 4. Затухание люминесценции на структурных дефектах кристаллов  $MgO-nAl_2O_3$  после возбуждения рентгеновским излучением в течение 1 ч

Описанный механизм переноса зарядов в шпинели показан на рис. 5 в виде схемы электронных переходов в кристаллах шпинели при облучении рентгеновским излучением.

Здесь  $N^-$  – концентрация свободных электронов в зоне проводимости, а  $n_1$  – захваченных центрами  $[Al_{tet}^{3+}]^+$ ,  $N^+$  – концентрация свободных дырок в валентной зоне,  $n_2, n_3$  – концентрации локализованных дырок на центре  $[Mg_{oct}^{2+}]$ , и примесных ионах соответственно. Так как время жизни возбуждённых состояний для примесных ионов малы по сравнению с другими характерными временами в системе, то они приняты равными нулю, и при составлении системы уравнений эти уровни отождествлены с уровнями основных состояний. Вертикальными стрелками на схеме показаны процессы с участием фотонов, а наклонными – безизлучательные процессы. Символами возле стрелок обозначены вероятности соответствующих процессов:  $w_i = w_i^0 e^{-E_i/kT}$  – вероятность термического освобождения носителей,  $E_i$  – энергия активации,  $\sigma_i$  – сечение захвата носителя,  $\alpha$  – число

актов ионизации основного вещества в единицу времени,  $\beta$  – вероятность рекомбинации свободных носителей. Для упрощения на схеме показана только одна пара центров  $[Mg^{2+}_{oct}]^0 - [Al^{3+}_{tet}]^0$  и только один тип примесных центров люминесценции.

Рис. 5. Схема электронных переходов, в кристаллах шпинели при рентгеновском облучении

Соответствующая этой схеме система кинетических уравнений имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN^-}{dt} &= \alpha + w_1 n_1 (v^- - N^-) - \sigma_1 N^- (v_1 - n_1) - \sigma_4 N^- n_3 \\ \frac{dN^+}{dt} &= \alpha + w_2 (v^+ - N^+) n_2 - \sigma_2 (v_2 - n_2) N^+ \\ \frac{dn_1}{dt} &= -w_0 n_1 n_2 + \sigma_1 N^- (v_1 - n_1) - w_1 n_1 (v^- - N^-) - \sigma_3 n_1 n_3 \\ \frac{dn_2}{dt} &= -w_0 n_1 n_2 - w_2 (v^+ - N^+) n_2 + \sigma_2 (v_2 - n_2) N^+ - \\ &\quad \sigma_5 (v_3 - n_3) n_2 + w_3 n_3 (v_2 - n_2) \\ \frac{dn_3}{dt} &= \sigma_5 (v_3 - n_3) n_2 - (\sigma_3 n_1 + \sigma_4 N^-) n_3 - w_3 n_3 (v_2 - n_2) \end{aligned} \right\} (5)$$

где  $v_i$  полная концентрация центров данного типа.

В этой системе слагаемое  $w_0 n_1 n_2$  описывает количество актов рекомбинации, приводящих к УФ излучению, а  $(\sigma_3 n_1 + \sigma_4 N^-) n_3$  к излучению примесных ионов.

Из рис. 5 видно, что при температуре, недостаточной для эффективного освобождения электронов из ловушек  $[Al^{3+}_{tet}]$  и дырок из  $[Mg^{2+}_{oct}]$  ( $w_1$  и  $w_2$  малы), основной канал примесного свечения связан с переносом носителей заряда по этим ловушкам. При захвате носителя ловушкой, соседствующей с примесным ионом, ион примесной линии может его перехватить и либо перейти в ионизированное состояние либо в результате рекомбинации излучить фотон. Такой механизм переноса зарядов приводит к тому, что интенсивности УФ и примесных линий изменяются симбатно на протяжении длительного времени (см. рис. 6). Различие в поведении кривых затухания примесей связано различными позициями ионов в решётке шпинели. Так ионы марганца преимущественно располагаются в тетраэдрических позициях, а хром – в октаэдрических.

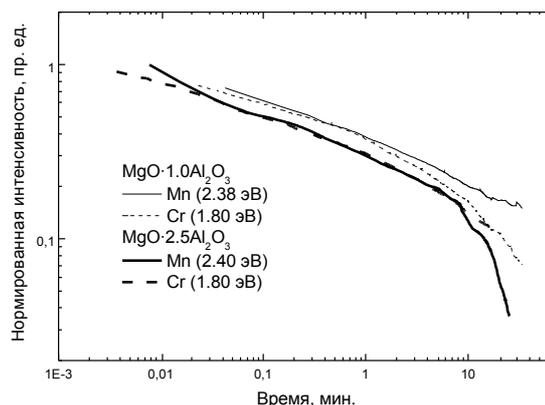


Рис. 6. Затухание люминесценции примесных ионов в кристаллах  $MgO \cdot nAl_2O_3$  после возбуждения рентгеновским излучением в течение 1 ч

### 4.3 Температурная зависимость

Результаты исследования зависимостей интенсивности рентгенолюминесценции от температуры на фиксированных длинах волн показаны на рис. 7 и 8. Эти зависимости по температурам положения максимумов совпадают с результатами термолюминесцентных исследований для кристаллов шпинели, облученных рентгеновским [9], УФ [10], и  $\gamma$ -излучением [11].

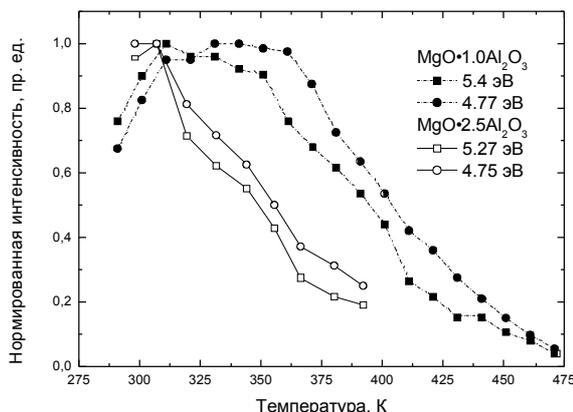


Рис. 7. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции на структурных дефектах кристаллов шпинели от температуры

Недостаток информации о методике проведения эксперимента не позволяет объяснить монотонные зависимости интенсивностей рентгенолюминесценции, приведенных в [11].

Для анализа температурных зависимостей система уравнений (5) решалась численно при ступенчатом увеличении температуры. Интенсивности люминесценции фиксировались после достижения стационарного состояния. Для учёта ускорения процесса переноса зарядов по ДАС при повышении температуры сечения захвата носителей с уровней ДАС ( $\sigma_3$ ,  $\sigma_4$  и  $\sigma_5$ ) являются её функциями. Значения энергий термоактивации переходов из анализа экспериментальных кривых для различных кристаллов (см.

рис.7, 8) получены с помощью формулы Мотта для температурного тушения:

$$I = \frac{I_{\max}}{1 + a_0 e^{-\frac{E}{kT}}} \quad (7)$$

и приведены в табл.1.

Таблица 1

переход	n=1	n=2.5
$n_1 \rightarrow N^-$	0.92 эВ	1.0 эВ
$n_2 \rightarrow n_3 \text{ Mn}^{2+}$	1.02 эВ	0.8 эВ
$n_2 \rightarrow n_3 \text{ Cr}^{3+}$	0.57 эВ	0.71 эВ
$N^+ \rightarrow n_2$ (recomb. 1)	0.63 эВ	0.38 эВ
$N^+ \rightarrow n_2$ (recomb. 2)	0.77 эВ	0.39 эВ

При использовании этих значений для энергий активации, данных о степени обращённости [3] и количестве примесей для  $v_i$  путём вариации параметров  $\sigma_i$  и  $w^0$  были получены зависимости интенсивностей от температуры, совпадающие по положению максимумов и общему виду кривых с экспериментом. Поскольку в модель был внесён ряд существенных упрощений, воспроизвести точную форму пиков не удалось.

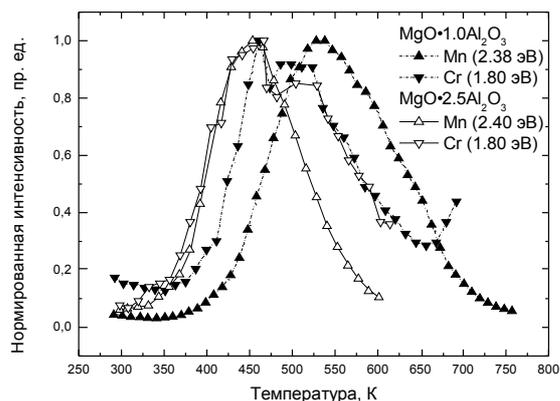


Рис. 8. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции примесных ионов в кристаллах шпинели от температуры

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение кинетических характеристик люминесценции на структурных дефектах кристаллов с различным составом указывает на обусловленность этого вида люминесценции дефектами антиструктуры. Временная корреляция кинетик на ДАС и примесных ионах при комнатных температурах свидетельствует о том, что основное накопление зарядов и их перенос происходят именно на ДАС. В нестехиометрических кристаллах из-за относительно низкой концентрации ДАС наблюдается более слабая люминесценция, а меньшая температурная стабильность люминесценции на ионах примесей позволяет применять для полного температурного тушения

люминесценции температуру на 200°C ниже, чем для стехиометрических кристаллов, когда собственное тепловое излучение кристаллов влияет на исследуемый сигнал значительно меньше.

Эта работа выполнена при поддержке Фонда Гражданских Исследований и Развития США для независимых государств бывшего СССР (CRDF) грант №UE2-2226.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.F.A.Garner, G.W.Hollenberg, F.D.Hoobs, J.L.Ryan, Z.Li, C.A.Black, R.C.Bradt. Dimension stability, optical and elastic properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel irradiated in FFTF to very high exposures // *J. Nucl. Mater.* 1994, v. 212-215, p.1087-1090.
- 2.V.T.Gritsyna, I.V.Afanasyev-Charkin, V.A.Kobyakov, K.E.Sickafus. Structure and electronic states of defects in spinel of different compositions  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Me}$  // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, v.82, No12, pp.3365-73.
- 3.K.E.Sickafus, J.M.Wills, N.W.Grimes. Structure of spinel // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, v.82, No12, pp.3279-92.
- 4.R.Dupree, M.H.Lewis, M.E.Smith. A study of vacancy distribution in non-stoichiometric spinels by magic-angle spinning NMR // *Phil. Mag. A*, 1986, v.53, No. 2, L17-L20.
- 5.R.Basso, S.Carbonin, A.Della Guista. Cation and vacancy distribution in synthetic defect spinel // *Zeitschrift für Kristallographie*, 1991, v.194, p.111-119.
- 6.В.Т.Грицына, Н.А.Дамбург, В.А.Кобяков, Н.А.Миронова, В.Н.Скворцова. Оптические свойства марганца в магний алюминированной шпинели // *Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и хим. наук*, 1983, №5, стр.26-31.
- 7.D.L.Wood, G.F.Imbusch, R.M.Macfarlane, P.Kisliuk, D.M.Larkin. Optical spectrum of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in spinels // *J. Chem. Phys.*, 1968, v.48, N.11, pp.5255-5263.
- 8.A.K.Jonscher and Anne de Polignac. The time dependence of luminescence in solids // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, v.17, pp.6493-6519.
- 9.V.T.Gritsyna, I.V.Afanasyev-Charkin, V.A.Kobyakov, T.I.Voitsenya, K.E.Sickafus. Charge carrier rearrangement in spinel crystals irradiated at low temperatures // *Nucl. Instr. and Meth.*, 2000, B 166-167, pp.244-249.
- 10.T.Kim, C.Whang, T.Sakurai. Thermoluminescence of magnesium aluminum spinel // *Rad. Effects and Defects in Solids*, 2001, v.156, pp.317-323.
- 11.A.Lornicz, M.Puma, F.J.James, J.H.Crawford, Jr. Thermally stimulated processes involving defects in  $\gamma$ - and x-irradiated spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) // *J. Appl. Phys.*, 1982, v.53, N.2, pp.927-932.