

MgO 단결정의 열자극 발광 및 Exo전자 방출 현상에 관한 연구

두하영, 심상현, 김현숙

전북과학대학 안경광학과

(2006년 4월 5일 받음, 2006년 6월 20일 수정본 받음)

Cr, Cu, Fe 등을 고의적으로 첨가한 MgO 단결정에 자외선 및 X선을 조사하여 여기하고 액체질소온도로부터 500K까지의 범위에서 열자극 발광 그로우곡선과 발광 스펙트럼을 측정 분석하였다. 이 시료에서 얻어진 TSL 그로우곡선은 136.5K, 223.5K, 360K, 390K, 440K, 5개의 봉우리가 얻어졌다. 그들 봉우리의 활성화 에너지 값은 각각 0.27eV와 0.63eV, 1.08eV, 1.19eV, 1.33eV이었다.

우리는 200nm에서 650 nm의 파장 범위 내에서 MgO 단결정의 TSL 스펙트럼을 측정하였다. 이 TSL 스펙트럼 측정으로부터 얻어진 345nm, 375nm, 410nm 파장에서 봉우리를 가진 스펙트럼을 분석하였으며, 이들의 발광 기구를 기술하였다. MgO:Cr, MgO:Cu, and MgO:Fe에서 방출된 TSL 스펙트럼의 봉우리는 346nm, 360nm, 375nm의 파장에서 나타났다.

주제어: 열자극 발광, 그로우곡선, 스펙트럼, MgO, 단결정, 자외선, X선, 활성화 에너지값, 봉우리

I. 서 론

MgO는 금속, 반도체, 초전도체, 광전자 소자 등과 같이 다양한 재료의 성장용 기판으로 폭넓게 이용되고 있는데, MgO의 (001) 면과 같은 경우 공기 중 또는 초고진공에서 단결정을 벽개하여 잘 배열된 청정면을 쉽게 얻을 수 있어 지금까지 많이 연구되었다.^[1,2]

MgO는 알칼리토류 금속 화합물이며 면심입방 구조이고 융점이(2800℃) 높기 때문에 보통 arc 용융법으로 만들어진다. Arc 용융법에 의하여 만들어진 MgO 단결정은 고농도의 불순물을 포함하므로 많은 dislocation이나 점 결함을 형성한다. 따라서 MgO 단결정에서 방사선을 조사하면 전자 혹은 양공을 포획하기 때문에 가수변화를 일으키게 된다.^[3,4] 물질내의 점 결함은 여러 가지 색중심을 만들게 되는데 그 대표적인 것이 F혹은 V중심 들이고 포획된 양공의 개수나 양공에 인접한 불순물의 종류에 따라

V^- , V_0 , V_F 등 여러 중심을 만든다. 물질 내에 함유된 불순물이나 전위 또는 격자결함에 의하여 전도대와 가전 자대 사이에 생기는 주계 와 받게 준위들의 물성 변수에 대한 정보를 얻기 위하여 인위적으로 이들에게 결함을 조성할 필요가 있다.

산화마그네슘은 micro-electronics 분야에서 여러 가지 종류의 기판과 광학적인 창으로 쓰이고 방사선 손상에 대한 저항이 커서 핵융합로의 일차 벽 물질로 사용하기 때문에 이물질의 결함에 대한 연구가 필요하다.^[5] 본 연구는 arc 용융법으로 성장한 MgO 단결정에 고의적으로 Cu, Cr, Fe 등의 불순물을 첨가하고 방사선을 조사하여 여기한 후 열적으로 자극시킬 때 방출되는 빛을 측정하여 MgO 단결정에 형성된 결함에 의한 발광기구 및 Color Center를 연구하고자 한다.

II. 실험

본 연구에서 사용된 시료는 일본 후루우지 화학(주)에서 Arc 용융법으로 Cr, Cu, Fe를 고의적으로 첨가한 <100>면의 단결정이다. 그림 1은 열자극 발광(TSL)을 측정하기 위하여 사용된 측정장치의 단면도이다.

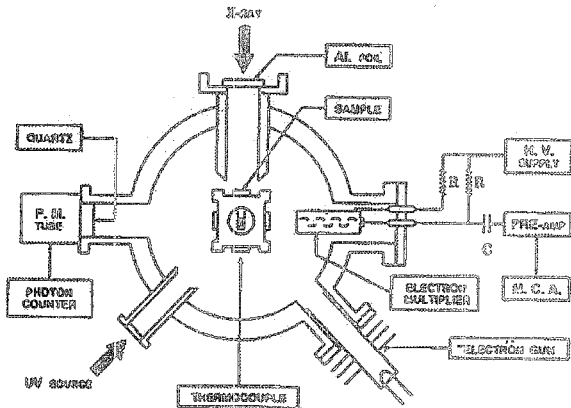


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for measuring TSL.

시료를 여기시키기 위하여 방사선을 조사하고 시료에서 발광되는 빛을 측정할 때 빛의 산란과 가열하고 냉각하는 과정에서 공기가 시료표면에 농축되는 현상을 방지하기 위하여 시료는 고 진공 상태의 분위기를 유지하였다. 시료의 가열은 halogen lamp를 썼고 액체질소온도에서 500K까지의 범위에서 발광되는 빛을 측정하였다. 시료를 여기하기 위하여 X선과 수은등을 광원으로 사용하였다. 시료의 온도상승에 따라 발광하는 빛은 R298 광전자 증배관으로 받아 Pre-amplifier와 Amplifier Discriminator(EG and G1120)로 증폭시켜 Photon Counter(EG and G 1105)로 측정하여 X-Y 기록계(BD98)로 열자극 그로우곡선을 얻었다. 발광하는 빛의 스펙트럼은 Monochromator(Shimadzu, MCF-16)로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열자극 발광 그로우곡선

열자극 발광(Thermally Stimulated Luminescence; TSL) 현상은 일반적으로 bulk의 현상으로 취급되며, 방사선 조사에 의하여 생성된 전하 혹은 양공의 일부가 격

자 결합이나 불순물 이온 등에 보호된 준안정상태가 열 자극에 의하여 발광하는 현상이다.

Cr, Cu, Fe등의 불순물을 고의적으로 첨가한 MgO 단결정에 자외선과 X선을 조사하여 여기한 후 액체질소 온도로부터 500K까지의 범위에서 열자극 발광 그로우곡선을 얻었다.

그림 2는 실온에서 여기하고 500K까지의 온도범위에서 측정한 MgO:Cr시료의 열자극 발광(TSL) 그로우곡선이고, 그림 3은 MgO: Cu시료에 대한 열자극발광 그로우곡선이다.

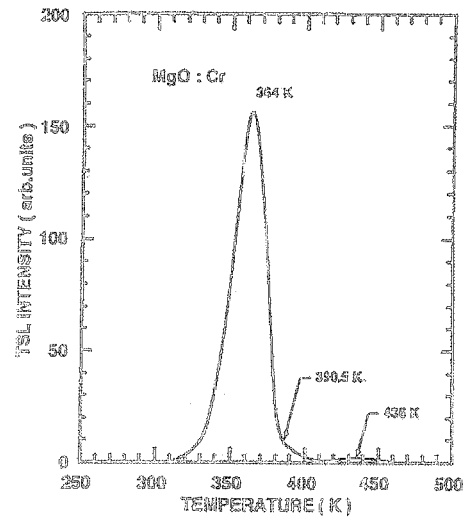


Fig. 2. TSL glow curve of MgO:Cr irradiated with UV light at room temperature

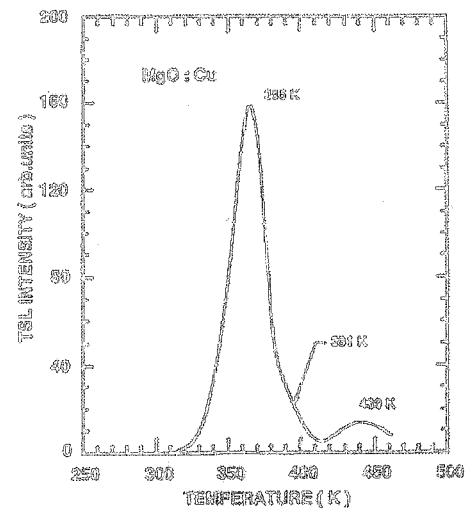


Fig. 3. TSL glow curve of MgO:Cu irradiated with UV light at room temperature

MgO:Cu 시료에 대한 TSL 그로우곡선은 MgO:Cr에 대한 TSL곡선과 유사하여 특별한 차이점을 찾을 수 없었다. 365K, 390K, 그리고 400K에서 봉우리를 나타내는 3개의 그로우곡선을 열소광 방법으로 분리하여 분석한 결과 이들의 활성화 에너지 값이 각각 1.08eV, 1.19eV 그리고 1.33eV임을 알았다. 가장 우세한 364K봉우리는 재결합을 거의 하지 않는 First order kinetics를 나타내는 반면 390K와 440K봉우리는 빠른 재결합 과정에 따르는 second order kinetic를 갖는다. 그림 4는 MgO:Fe 시료에 대한 TSL 그로우곡선인데 400K에서의 적은 봉우리를 동반하는 361.5K의 TSL봉우리를 얻었다. 361.5K봉우리의 활성화 에너지 값은 1.02eV이었다.

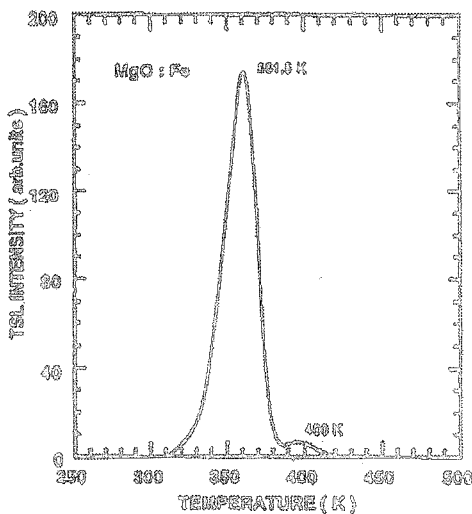


Fig. 4. TSL glow curve of MgO:Fe irradiated with X-ray at room temperature

그림 5는 MgO : Fe에서 액체질소 온도로부터 실온까지의 범위에서 얻은 TSL 그로우곡선이다.

136.5K, 159.5K, 179.5K, 223.5K에서 봉우리를 나타내는 TSL 그로우곡선을 얻었는데 Cr과 Cu가 첨가된 시료에서는 이와 같은 저온부의 그로우곡선을 얻을 수 없었다. 이들 중 136.5K와 223.5K 봉우리의 곡선을 분석하여 얻은 활성화 에너지 값은 0.27eV와 0.63eV의 값을 갖는다. Nanto 등⁶⁾은 700℃로 15분 동안 열처리한 MgO 단결정에 대한 TSL연구에서 367K, 388K 및 417K TSL 그로우봉우리를 갖는 열자극 발광곡선을 얻었는데, 이들 봉우리는 그림 2,3,4에서 얻은 3개의 봉우리들과 비슷하며, 이 그로우곡선에서 TSL 봉우리 점의 온도가 약간 차이가 생기는 것은 가열률에 영향을 받은 것으로 생각된다.

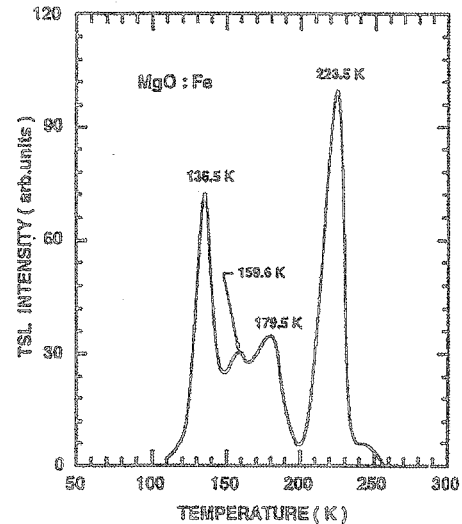


Fig. 5. From 100K to 300K TSL glow curve of MgO:Fe irradiated with X-ray at liquid nitrogen temperature

또한 Kirsh 등⁷⁾이 MgO 단결정을 100K에서 700K까지의 범위에서 VUV(Vacuum Ultra Violet) 여기에 의해 TSL봉우리를 관측하였으며, 주 봉우리는 135K와 작은 봉우리 240K 봉우리를 얻었다. 이 저온부의 봉우리에 대한 기원이 V-type 중심에 의한 것이라 하였고 이에 대한 활성화 에너지 값으로 0.01eV가 얻어졌다. 한편 Cu와 Fe를 고의적으로 첨가한 MgO 단결정에서의 TSL 그로우곡선의 강도비는 MgO:[MgO:Cu]:[MgO:Fe]가 100:10:1이 되었다. 이와 같이 Cu와 Fe불순물의 농도가 TSL반응에 영향을 주는 것은 불순물 함량이 높으면 높을수록 TSL반응이 낮다는 농도 소광효과 때문이라 생각된다. 이와 같이 불순물함량의 농도에 따라 TSL반응도가 변화되는 관계를 TSL의 방출기구 해명에 도움이 되는 자료를 얻을 수 있으리라 생각된다.

2. 열자극 발광 스펙트럼

그림 6은 MgO:Cr의 365K 봉우리에 대한 그로우곡선의 파장에 따른 발광강도를 그린 것이다.

345nm, 410nm에 봉우리를 나타내는 2종류의 스펙트럼 분포로 이루어져 있다. 우리는 이 종류의 스펙트럼 분포를 확인하기 위하여 고정된 파장에서 각 온도의 따라 발광하는 빛의 최대점을 측정하여 각 파장에 따라 발광하는 빛의 최대 점의 분포를 조사하였고, 또 각 파장에 따

른 최대 온도 점의 분포를 조사하였다. 이와 같은 것들의 조사로부터 365K 봉우리의 발광이 345nm와 410nm 봉우리를 나타내는 2종류의 발광임을 알 수 있었다.

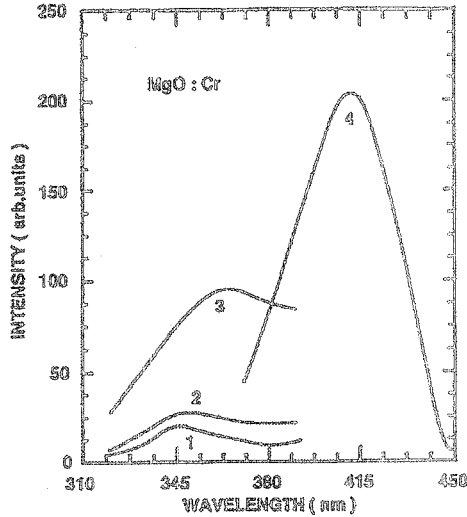
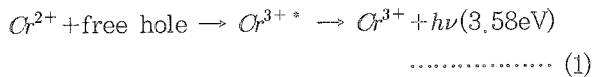


Fig. 6. TSL spectra for the 365K peak of MgO:Cr: (1), (2), (3) initial part and (4) top of the TSL glow curve

Hansler 등^[8]은 MgO 단결정에 대하여 색중심과 불순물 이온의 농도변화를 광 흡수 스펙트럼 또는 EPR 측정치와 비교하여 MgO 단결정의 TSL 발광기구를 언급한바 있다. 따라서 365K 봉우리의 345 nm(3.59eV)의 발광을 V형 중심^[9]에서 열적으로 해방된 가전자대의 양공의 Cr²⁺와 재결합하여 다음과 같이 발광반응식에 의한 발광으로 판단하였다.



Jeffries 등^[10]은 탄소화합물의 발광 스펙트럼에서 일반적으로 관측되는 410nm 발광을 F중심에 기인하는 것이라 하였다. 따라서 365K TSL 봉우리의 발광인 410nm 발광은 산소이온 빈자리에 2개의 전자가 트랩 되어 만든 F중심^[11]의 복사붕괴에 의한 발광으로 보인다. 다시 말하면 하나의 전자가 F⁺ 중심에 포획되어 들뜬 F중심의 발광으로 본다. 이를 식으로 표시하면



와 같다. 그림 7은 365K의 TSL 봉우리가 발광하는 스펙트럼을 일정한 파장의 빛만을 받았을 때 얻어진 TSL 그로우곡선을 측정하여 각 파장에 대한 그로우곡선의 Peaks점의 세기 변화를 나타낸 그림이다.

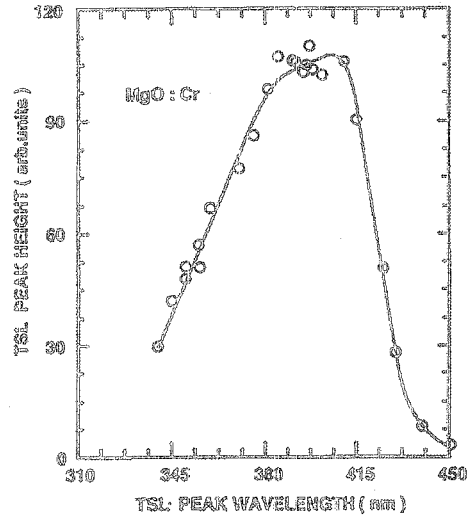


Fig. 7. Verity of monochromatic TSL glow curve height on the 365K peak of MgO:Cr

그림 7에서 365K TSL 봉우리가 단색과 발광에 대한 가우시안을 이루지 않는 것으로 보아 단색파의 빛을 발광하는 TSL봉우리가 아님을 알 수 있다. 그림 8은 그림 7의 측정에서 얻은 값을 검토한 것으로 365K 봉우리의 처음 단계에서는 저온부에서 345nm의 spectrum이 TSL peaks점이 고온부로 상승함에 따라 peak점의 온도가 증가하다가 365K봉우리가 극대점으로 향함에 따라 peak점의 온도와 함께 파장도 증가함을 알 수 있다.

이와 같은 사실은 그로우곡선의 초기부분은 345nm의 발광이 우세하며 TSL그로우곡선이 커짐에 따라 즉 그로우곡선이 고온 쪽으로 이동해감에 따라 410nm의 발광이 지배적인 발광으로 발전해 가는 것을 분명하게 나타내고 있다. 따라서 그림 6, 7, 8을 통해 365K봉우리가 단색발광을 갖는 것이 아니고 345nm와 410nm 근방의 중복된 발광임을 확인 해준다. 그림 9는 MgO:Cr 시료의 440K TSL 봉우리에 대한 발광 스펙트럼이다.

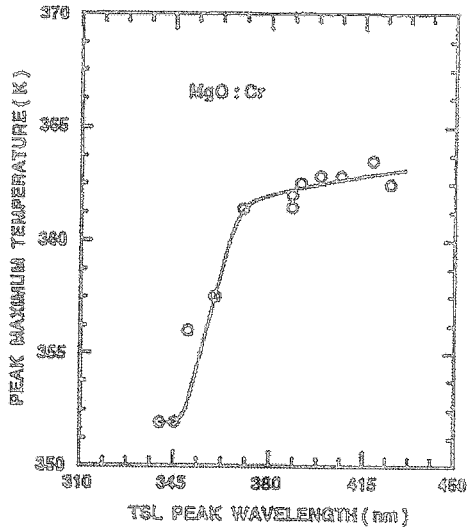


Fig. 8. Variety of maximum temperature of monochromatic TSL glow curve on the 365K peak of MgO:Cr

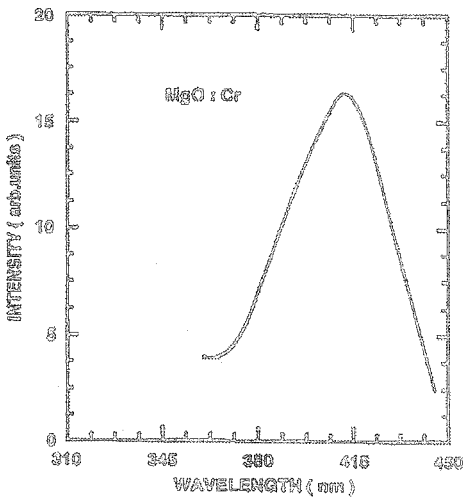


Fig. 9. TSL spectrum for the 440K peak of MgO:Cr

이는 이 봉우리의 빛이 410nm의 단색발광임을 말해준다. 그림 10은 MgO:Fe에 대한 열 자극 발광곡선에서 얻어진 여러 TSL 봉우리들에 대한 발광 스펙트럼이다.

곡선 1은 136.5K의 TSL 봉우리에 대한 스펙트럼으로서 375nm 발광이고, 곡선 2는 223.5K의 TSL 봉우리에 대한 스펙트럼으로서 375nm 발광 이외에 410nm의 발광을 동반한다. 곡선 3은 그림 2의 361.5K의 TSL 봉우리에 대한 스펙트럼으로서 375nm(3.31eV)의 푸른색대 발광 봉우리가 관측된다. 이는 Crawford 등¹²⁾이 3.2eV에서 관측한 발광을 $Fe^{2+} \text{hole} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu$ 의 전이에 의한 것이라고 하였고, 이 발광은 실제로 100ppm의 Fe가

포함된 MgO에서 3.2eV대가 관찰되었고 368K에서 TSC 봉우리를 얻었다. 그림 11은 시료 MgO:Cu에 대한 열 자극 발광곡선의 스펙트럼을 측정된 것이다.

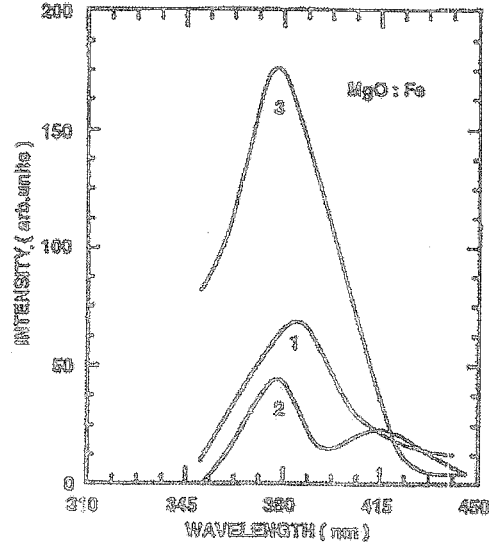


Fig. 10. TSL spectra for the MgO:Fe : (1) for the 136.5K peak, (2) for the 223.5K peak, and (3) for the 361.5K peak, respectively

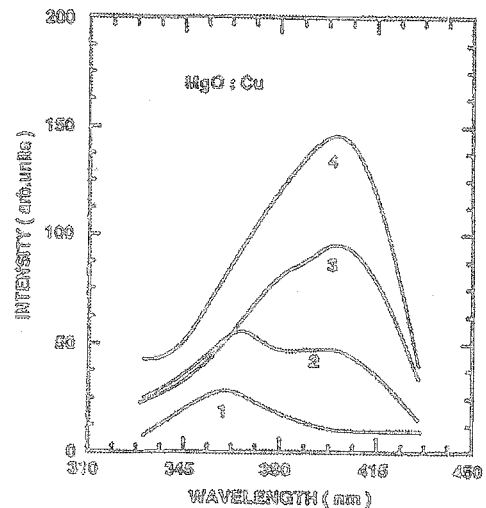
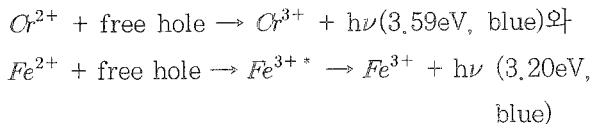


Fig. 11. TSL spectra for the 365K peak of MgO:Cu : (1) initial part (4) top of the TSL glow curve

이 스펙트럼은 시료 MgO:Cr과 거의 비슷한 그로우곡선이 얻어지며, 각 TSL봉우리에 대한 스펙트럼들도 모두 MgO:Cr의 그것과 유사한 현상을 보여 두 시료간의 차이점을 발견할 수 없었다. 곡선 1,2,3, 그리고 4는 그로우곡선의 증가에 따르는 각 부분에서의 발광스펙트럼을 비교

한 것으로 초기부분은 360nm의 단색광에 대한 발광이며, 그로우곡선의 온도가 peak점에 가까워짐에 따라 360nm 빛과 400nm의 빛이 중복된 발광이 뚜렷하게 보이고 peak 점으로 갈수록 400nm의 발광이 지배적인 발광을 나타내는 것을 볼 수 있다. MgO:Cu에서 나타나는 400nm 열자극 발광에 대해 L.A.Kappers 등^[13]은 TSL측정에서 397nm의 발광을 관측하고 발광기원을 $2Tl_{1u} \rightarrow 2Alg(F^+)$ 천이에 의한 것으로 보았다. 또 J.E.Wertz 등^[14]은 X선을 조사한 시료에서 395nm 발광을 관측하였는데, $Cr^{3++} e^- \rightarrow Cr^{2+*} \rightarrow Cr^{2++} h\nu$ 의 천이에 의한 발광으로 보았다. 따라서 본 연구의 MgO:Cu에서 얻은 400nm 근방의 발광을 이들과 관련된 발광으로 볼 수 있다. Day^[15]는 MgO에 대한 홀 효과를 측정하여 100°C부근에서 전기전도도를 V-중심에서 풀리는 자유 양공에 의한다고 하였다. 이는 365K 봉우리의 TSL 방출이



에 따르는 V-중심에 의한 양공이 전기 전도도와 관련되는 것으로 생각된다. 그러나 390K와 440K봉우리가 모두 V-중심에서 풀리는 자유 양공과 관련되는 봉우리인지 또는 다른 V형 중심과 관련되는 봉우리인지는 더 많은 연구가 필요하다.

3. 열자극 Exo 전자방출

그림 12는 액체질소온도에서 X선을 조사하고 500K까지 가열하여 얻은 TSEE와 TSL 그로우곡선이다.

TSL 곡선은 IP28로 검출한 그로우곡선이고, TSEE곡선은 R596 전자증배관에 의하여 검출한 그로우곡선이다. 모두가 365K의 봉우리만이 얻어져 좋은 대조를 이루고 있다. 그림 17의 TSEE와 TSL봉우리에 대한 활성화 에너지와 진동수 인자를 구하였고, 그 값은 TSEE와 TSL봉우리에 대하여 각각 0.87eV와 0.86eV이었고, 진동수 인자는 $2.1 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$ 과 $1.2 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$ 의 값이 얻어져 다른 사람들^[16]이 구한 값과 좋은 대조를 이룬다. 365K TSEE봉우리는 열자극에 의하여 V-중심에서 가전자대로 여기된 양공이 Cr^{2+} 나 Fe^{2+} 등의 불순물 이온과 재결합할

때 소비되는 에너지가 radiationless 로 이루어질 경우 이 재결합 에너지를 근방의 전자에 쿨롱적으로 주게 되면 그 전자가 exo전자로서 다시 말하면 Auser-like 효과를 거쳐 그 전자가 결정 밖으로 방출되어 TSEE 그로우곡선을 만든다고 생각된다. 물론 이러한 반응은 exo 전자가 시료 표면을 탈출할 수 있는 탈출 깊이(escape depth) 내의, 즉 결정의 표면 근방에서 일어날 경우이다. 이와 같은 exo전자방출 기구는 방출 하는 exo전자의 에너지를 측정함으로써, 더 많은 정보가 얻어질 것이며, 이때 방출 하는 전자가 어떤 종류의 트랩 또는 원자에 속해있는 전자인가를 밝히기 위해서는 더 많은 연구가 필요하고 앞으로 과제이다

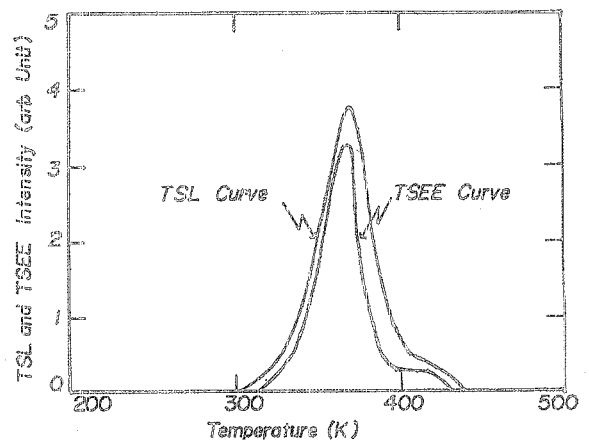


Fig. 12. TSEE and TSL glow curve from MgO following X-ray excitation at liquid nitrogen temperature

IV. 결론

Cr, Cu, Fe 등을 고의적으로 첨가한 MgO 단결정에 방사선을 조사하여 여기하고 액체질소온도로부터 500K까지의 범위에서 열 자극발광 그로우곡선과 발광 스펙트럼을 측정하고 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. MgO:Fe 시료에서 4개의 저온부 그로우곡선 중 136.5K와 223.5K 봉우리의 활성화 에너지 값은 각각 0.27eV와 0.63eV이었다. MgO:Fe의 고온부에서 얻은 361.5K 봉우리의 활성화 에너지는 1.02eV이었다.

나. MgO:Cr의 고온부에서 얻어진 365K, 390K와 440K봉우리의 활성화 에너지 값은 각각 1.08eV,

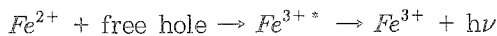
1.19eV와 1.33eV이었다.

다. MgO:Cu에 대한 TSL 그로우곡선의 모양은 MgO:Cr의 그로우곡선과 차이를 찾을 수 없었으며, 390K와 440K 봉우리를 제외한 나머지 봉우리들의 광발광 기구는 재결합 과정을 거의 거치지 않는 일차반응 과정에 따르는 발광이었다.

라. Cr, Cu, Fe를 불순물로 첨가한 MgO 단결정에서 방출되는 열자극 발광 스펙트럼을 200nm에서 650nm의 파장범위 내에서 분석한 결과 3종류의 발광대를 얻을 수 있었다. 하나는 MgO:Cr의 365K 봉우리에 대한 345nm의 발광으로 과정에 따르는 발광대이고,

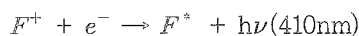


다른 하나는 MgO:Fe의 361K 봉우리에 대한 375nm 발광으로



(3.2eV, blue)

의 과정에 따르는 발광대이다. 나머지 한 종류의 발광대는 대부분의 TSL 그로우곡선에서 공통적으로 나타내는 410nm의 발광으로 탄소 화합물에서 일반적으로 관측되는 F중심에 기인하는 발광이다.



Luminescence in γ -irradiated and non-irradiated MgO powder", *Phil. Mag.*, 35(3), 653(1977).

- [8] R.L. Hansler and W.G. Segelken, "Correlation of Thermoluminescence in MgO and Valence Changes of Iron and Chromium Impurities Detected by EPR", *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 124(1960).
- [9] Y. Chen, M.M. Abraham, L.C. Templeton, and W.P. Unrch, "Role of Hydrogen and Deuterium on the V center Formation in MgO", *Phys. Rev.* B11(2), 881(1974).
- [10] B.T. Jefferies, R. Gozalez, Y. Chen and G.P. Summers, "Luminescence in thermochemically reduced MgO, the Role of Hydrogen", *Phys. Rev.* B25(3), 2077(1982).
- [11] L.A. Kappers R.L. Kroes and E.B. Hensley, "F⁺ and F centers in Magnesium Oxide", *Phys. Rev.* B1(10), 4151(1970).
- [12] K.H. Lee and J.H. Crawford Jr., *J. Lumin.*, 20(1), 9(1979).
- [13] L.A. Kappers, R.L. Kroes and E.B. Hensley, "F⁺ and F Centers in Magnesium Oxide", *Phys. Rev.* B1(10), 4151-4157(1970).
- [14] J.E. Wertz, L.C. Hall, J. Hegelson, C.C. Chao, and W.S. Dykoski, "Interaction of Radiation with Solids", A. Bishay ed. Plenum Press NY, p.617(1967).
- [15] H.R. Day, *Phys. Rev.*, 91, 822(1953).
- [16] W.C. Las and T.G. Stoebe, *Radiation Protection Dosimetry*, 8(1,2):45(1984).

참고문헌

- [1] D.L. Blanchard, D.L. Lessor, J.P. Lafemina, D.R. Baser, W.K. Ford and J. Vac. Sci. Technol. A9, 1814(1991).
- [2] P. Maksym, *Surf. Sci.* 149, 157(1985).
- [3] Y. Chen and W.A. Siblery; *Phys. Rev.* 154, 842(1967).
- [4] W.A. Siblery, J.L. Kolopus and W.C. Mallard; *Phys. Stat Sol.*, 31, 223(1969).
- [5] A.M. Goodmann and C.E. Weizel, *Appl. Phys. Lett.* 31, 14(1977).
- [6] H. Nanto, I. Konishi, R. Kikuchi and M. Kawanishi, "TSEE, TSL and TSC in MgO single crystal", *Oyo Butsuri*, 48(6), 545(1979).
- [7] Y. Kirsh, N. Kristianpolletr and R. Chan, "Vacuum Ultraviolet Induced Thermo

A Study on Thermally Stimulated Luminescence and Exoelectron Emission Phenomena of MgO Single Crystals

Ha-Young Doo, Sang-Hung Sim, and Hyun-Suk Kim

Department of Ophthalmic Optics, Jeonbuk Science Collage

(Received April 5, 2006 : Revised manuscript received June 20, 2006)

On the MgO single crystals doped artificially with Cr, Cu, Fe we observed thermally stimulated luminescence(TSL) glow curves and spectra, and analyzed them in the temperatures range from at liquid nitrogen temperature(77K) to about 500K after excitation with UV or X-ray irradiation. TSL glow curves obtained from these samples show five peaks at 136.5K, 223.5K, 360K, 390K, 440K, and their estimated activation energies are 0.27eV, 0.63eV, 1.08eV, 1.19eV, and 1.33eV, respectively.

When we measured TSL spectrum at the range of 200nm to 650nm on the MgO single crystals, we also analyzed the peak wavelength which obtained at 345nm, 375nm, and 410nm from measurement of TSL spectrum and described their luminescence mechanisms.

TSL spectrum peaks emitted from MgO:Cr, MgO:Cu, and MgO:Fe appear at the wavelengths of 345nm, 360nm, and 375nm, respectively

Key words: thermally stimulated luminescence, glow curves, spectra, MgO, single crystal, UV, X-ray, activation energies, peak