

УДК 537.66 : 535.37

© 1991

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЗАРЯДОВ В $\text{BeO}$ , ОБРАБОТАННОМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

*М. М. Алиев, А. А. Гарибов, Д. А. Гусейнов, Н. Т. Панахов*

Методом ЭПР исследовано влияние степени дисперсности  $\text{BeO}$  на процессы генерации локализованных состояний при воздействии электрического разряда. Обнаружено, что в результате разделения зарядов происходит их расслоение; в приповерхностном слое локализуются дырочные  $O^-$ -центры, а в объеме диэлектрика — электронные  $F^+$ -центры. Качественно выявлено существование поверхностного поля, оценена глубина выхода зарядов на поверхность, которая составляет 5—10 мкм. На основе кинетики гибели локализованных состояний при изотермическом отжиге (300 К) установлено, что миграция носителей зарядов к поверхности происходит по дрейфовому механизму в поле объемного заряда, возникающего при воздействии электрического разряда.

В [1-4] показано, что эффективность радиационных процессов на границе раздела фаз определяется в значительной степени миграцией неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний из объема к поверхности (смещение составляет порядка 10 мкм), что связано с существованием в приповерхностном слое поля объемного заряда, формируемого облучением. Установлено, что поверхностное поле способствует различным миграционным процессам и в конечном счете влиянию поверхности на объемные рекомбинации носителей зарядов. При таких условиях выяснение закономерности процессов дефектообразования, локализации, гибели и взаимодействия зарядов с поверхностно-адсорбированной фазой стимулирует понимание роли поверхности в процессах изменения свойств, переноса и аккумуляции энергии при воздействии ионизирующих излучений на твердые тела.

В [5, 6] установлено, что природа дефектов и механизмы переноса энергии на поверхности при воздействии  $\gamma$ -излучения и электрического разряда (ЭР) на оксидные диэлектрики идентичны. Исследование механизма процессов при воздействии ЭР на оксидные диэлектрики может служить, с одной стороны, моделью для изучения механизма дефектообразования в оксидных материалах и экстремальных условиях их применения, а с другой — для разработки технологически доступных путей гетерогенных процессов превращения адсорбированных веществ. Поэтому в данной работе исследованы влияние степени дисперсности  $\text{BeO}$  на процессы накопления локализованных состояний неравновесных носителей зарядов, их изотермический отжиг и взаимодействие адсорбированных веществ под действием ЭР.

### 1. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали порошкообразные образцы  $\text{BeO}$  марки «для люминофоров» с суммарным количеством примесей  $10^{-4}$  %. Разделение порошков по фракциям различного размера проводилось просеиванием через сито. Средние размеры фракций определяли микроскопическим методом на ММР-4. Эксперименты выполнены по методике [5] с незначительными изменениями условий проведения опыта; каждую фракцию образца предварительно прокаливали в атмо-

сфере в течение 5 суток при температуре 873 К, затем в вакууме ( $10^{-2}$  Па) в течение 10 ч. Электрический разряд осуществляли в молибденовой ампуле диаметром 4.2 мм (электроды: внутренние — платиновые диаметром 0.2 мм, внешние — алюминиевые) при двух значениях давления  $P=13.3$  и 133 Па, величине приложенного электрического поля  $E=3.2 \times 10^5$  В/м и температуре 77 К. Разрядная ампула после зоны заполнения образцом суживалась, чтобы при разряде порошки BeO не поднимались вверх.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1306 при температурах 77 и 300 К. Концентрацию парамагнитных центров и  $g$ -факторы определяли по методике [7]. В качестве эталонов использовали радикаль монооксида кремния (SiO) и ионы  $Mn^{2+}$  в решетке MgO соответственно.

## 2. Результаты эксперимента

Изучены природа и кинетические закономерности парамагнитных центров (ПМЦ) в BeO, обработанном электрическим разрядом в воздухе. Спектры ЭПР состоят из двух хорошо разрешенных линий, относящихся к дырочному кислородному ( $O^-$ ) и захваченному электронному ( $F^+$ ) центрам с параметрами  $g_{O^-}=2.012$ ,  $\Delta H_{O^-}=1.2$  мТл и  $g_{F^+}=2.0025$ ,  $\Delta H_{F^+}=0.42$  мТл соответственно. Обнаружено, что для различных фракций BeO форма спектра ЭПР идентична и отличается только по интенсивности отдельных линий.

На основе кинетических закономерностей определены зависимости скорости накопления локализованных неравновесных носителей от размера частиц BeO при воздействии ЭР при 77 К (см. рисунок). Как видно из этого рисунка, размерные эффекты в накоплении локализованных неравновесных носителей зарядов в BeO при воздействии ЭР наблюдаются только в области размеров частиц  $r_d=0.03 \div 0.16$  мм, вне этой области размеры частиц BeO не влияют на процессы накопления.

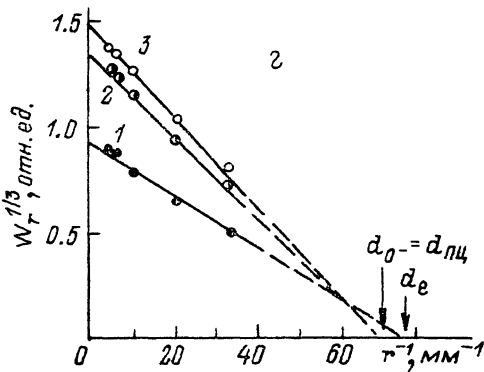
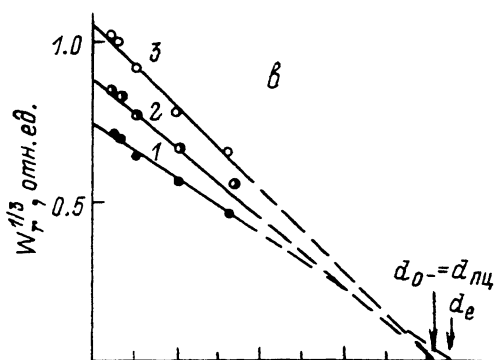
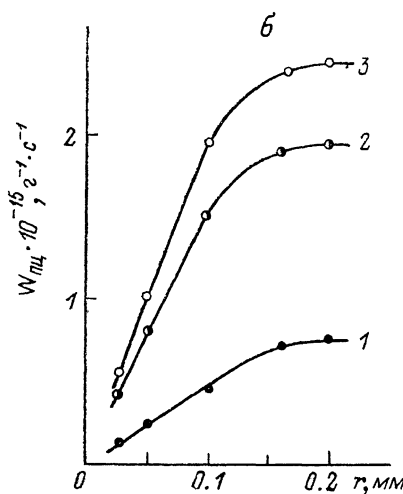
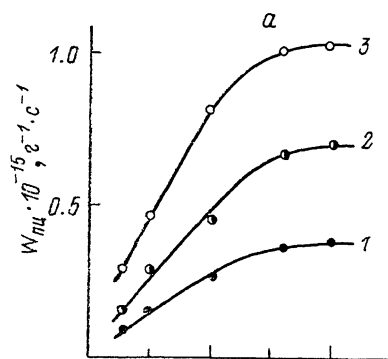
Для выяснения природы и распределения по объему локализованных неравновесных носителей зарядов исследовано влияние различных газов  $H_2$  и  $O_2$ , вводимых до и после воздействия ЭР в воздухе, на концентрацию дефектов в BeO. Установлено, что кислород практически не оказывает влияния на электронные центры, а водород вызывает изменение интенсивности дырочных центров. Изменение среды разряда на аргон в пределах погрешности не оказывает влияния на концентрацию и природу дефектов, наблюдаются идентичные явления при напуске газов  $O_2$  и  $H_2$  после воздействия ЭР в одинаковых условиях.

С целью выявления дисперсности на процессы отжига локализованных состояний неравновесных носителей зарядов исследована скорость гибели ПМЦ при переходе от 77 до 300 К и изотермическом отжиге при комнатной температуре. Установлено, что с повышением дисперсности

Скорость гибели и время жизни локализованных состояний в BeO, генерированных под действием электрического разряда при изотермическом отжиге ( $E/P=2.4 \cdot 10^4$  В/м·Па,  $T=300$  К, время обработки в ЭР — 10 мин)

Размер зерна мкм	Скорость гибели, (г · с) <sup>-1</sup>		Отношение скорости гибели	Время жизни, с	
	$W_{O^-} \cdot 10^{-12}$	$W_{F^+} \cdot 10^{-11}$		$W_{O^-}/W_{F^+}$	$\tau_{O^-} \cdot 10^{-6}$
В темноте					
40—50	3.0	6.0	5.0	1.26	2.46
90—125	2.45	5.8	4.2	1.7	2.5
160—180	2.06	5.7	3.6	2.0	2.6
Под действием видимого света					
40—50	6.3	7.0	9.0	0.6	2.38
90—125	5.2	6.5	8.0	0.864	2.44
160—180	4.5	6.2	7.26	1.0	2.5

образцов скорость изотермического отжига дефектов увеличивается. Исследование отжига в темноте и под воздействием видимого света (энергия фотонов составляет 1.6—3.1 эВ) показывает, что фотоны в основном ускоряют отжиг дырочных  $O^-$ -центров, о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице.



Зависимости скоростей накопления электронных  $F^+$  (1), дырочных  $O^-$  (2) и суммарных (3) парамагнитных центров в  $BeO$  от размеров его зерен (а, б). Изменение относительных скоростей  $W_r^{1/3}$  от обратного значения размера гранул (в, г).  $T=77$  К.

### 3. Обсуждение результатов

При выяснении механизмов влияния поверхности на процессы накопления, локализации и гибели неравновесных носителей зарядов в  $BeO$  одной из первоочередных задач является определение зарядовой формы поверхности. Поверхностное состояние  $BeO$  после воздействия ЭР определялось по исследованиям влияния  $H_2$  и  $O_2$  на концентрацию локализованных состояний неравновесных носителей зарядов. На основании полученных экспериментальных результатов установлено, что поверхность  $BeO$  под действием ЭР заряжается положительно, что согласуется с данными [3, 8, 9]. Полученные результаты подтверждают, что дырочные  $O^-$ -центры локализованы в приповерхностном слое, а электронные  $F^+$ -центры — в объеме диэлектрика [10, 11], и между ними существует область (так называемый «мертвый слой») действия электрического поля разделенных зарядов. Разделенные области зарядов можно представить как обкладки конденсатора, между которыми в пространстве мигрируют неравновесные носители зарядов. Это пространство можно представить как «мертвую область» для рекомбинации зарядов. В первом приближении

каждой частице BeO можно изобразить в виде сферы и на основе несложных геометрических соображений получить для скорости накопления локализованных состояний неравновесных носителей зарядов следующее выражение:

$$W_{\text{ПЦ}}^r = W_0(1 - d/r)^3, \quad (1)$$

где  $W_{\text{ПЦ}}^r$  и  $W_0$  — скорости накопления локализованных состояний неравновесных носителей зарядов при наличии и отсутствии приповерхностной «мертвой области»;  $d$  — толщина «мертвой области»;  $r$  — параметр, характеризующий линейный размер зерна и равный половине размера ячейки сита. Идентичные выражения были получены и для радиoluminesценции [1, 3].

В процессе накопления локализованных состояний неравновесных носителей зарядов в зависимости от размера частицы можно рассмотреть два случая: 1)  $r=d$ , тогда из (1)  $W_{\text{ПЦ}}^r=0$ ; 2)  $r \gg d$  и  $W_{\text{ПЦ}}^r=W_0$ . Отсюда вытекает, что с уменьшением размера частицы скорость накопления ПМЦ уменьшается. При больших размерах частиц оксида ( $r \gg d$ ) вклад приповерхностного слоя в процесс накопления локализованных состояний незначителен и им можно пренебречь. Поскольку твердые диэлектрики всегда обладают реальной дефектной структурой, вероятность отсутствия приповерхностного слоя практически равна нулю.

Так как электрическое поле разделенных зарядов зависит от величины заряда на обкладках условного сферического конденсатора, то полем концентрации заряда в этом пространстве можно управлять изменением интенсивности возбуждающего фактора (излучения или ЭР). С увеличением мощности разряда возрастает плотность заселенности локализованных зарядов как на поверхности, так и в объеме оксида бериллия. При этом наблюдается незначительное увеличение расстояния между обкладками, для оценки которого экспериментальные кривые на рисунке, а, б строятся в координатах  $(W_r^r, r^{-1})$ , где  $W_r^r = W_{\text{ПЦ}}^r/W_0$ . Построенные зависимости представляют собой прямые линии (см. рисунок, в, г), из которых легко оценить значение  $d$  для различных  $E/P$ . Для  $E/P = 2.4 \cdot 10^3$  В/м·Па (а, в)  $d_p = 5$  мкм,  $d_0 = 6$  мкм; для  $E/P = 2.4 \times 10^4$  В/м·Па (б, г)  $d_p = 5$  мкм,  $d_0 = 7.5$  мкм. Как видно, увеличение мощности ЭР вызывает незначительное возрастание значения  $d_0$ , а для электронных ( $F^+$ ) центров  $d_p$  не изменяется (см. таблицу).

С целью выявления закономерности влияния поверхностных состояний оксидов на рекомбинационные процессы гибели локализованных неравновесных носителей зарядов изучена кинетика изотермического отжига ПМЦ при комнатной температуре в образцах с различной дисперсностью в двух вариантах: 1) отжиг в темноте, 2) отжиг под действием видимого света. Выявлено, что видимый свет вызывает увеличение скорости отжига локализованных состояний неравновесных носителей по сравнению с темнотой в  $\sim 2$  раза. В темноте кинетика гибели локализованных зарядов в начальное время (примерно в течение  $\tau \approx 2-3$  суток) близка к экспоненциальной, а затем приобретает чисто линейный характер. В начальной области скорости отжига дефектов и ее различие для разных фракций BeO позволяют утверждать о влиянии приповерхностного слоя на миграцию зарядов к поверхности. Линейный характер зависимости во второй области связан с диффузионной гибелью. Действительно, в контрольном эксперименте при дополнительном напуске водорода линейный характер этого участка сохраняется и полученные данные в обоих случаях хорошо согласуются.

С уменьшением размера отдельных зерен оксида бериллия скорость отжига увеличивается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением дисперсности оксида бериллия влияние поверхности на объемные рекомбинационные процессы неравновесных носителей зарядов возрастает. Это обусловлено тем, что с уменьшением размера частиц доля внутреннего «мертвого» объема оксида бериллия снижается,

а сфера действия электрического поля поверхностных зарядов увеличивается. При этом возрастают как вероятность преодоления неравновесными носителями зарядов барьеров центров локализации, так и подвижность свободных носителей зарядов, что приводит к ускорению рекомбинационных процессов гибели локализованных зарядов. Подтверждением данного вывода служит антибатная связь между энергетическим выходом и скоростью накопления локализованных состояний с увеличением мощности ионизирующего излучения [6, 12, 13].

Таким образом, нами качественно подтверждено существование поверхностного поля и независимо от других методов [1-4] получены достоверные и совпадающие значения для  $d$ . Глубина миграции электронов и дырок из объема к поверхности и сфера действия связаны с одним и тем же характерным свойством — поверхностным зарядовым состоянием диэлектрика, возникающим при воздействии ЭР. Отсюда следует, что чем больше градиент поверхностного поля, тем больше длина свободного переноса электронов и дырок из объема к поверхности, а существующая между ними зависимость носит симбатный характер. С увеличением размера зерен происходит уменьшение сферы действия поверхностного поля в объем диэлектрика и они перестают влиять на скорость накопления ПМЦ и переходят к насыщению. Экспериментально это наблюдается при размерах зерен  $\text{BeO} \sim 200$  мкм.

В области малых размеров зерен роль поверхностного поля значительна и его эффект практически полностью подавляет увеличение количества локализованных зарядов, вызванное возрастанием активной поверхности оксида бериллия. Поэтому при размерах зерен  $r_d < 30$  мкм изменение скорости накопления ПМЦ является незначительным и скорость практически остается неизменной. В свете этого становится понятным подавление энергетического выхода с увеличением мощности возбуждающих факторов [6, 12, 13] и ЭР из-за возрастания вероятности рекомбинации в приповерхностном слое.

Авторы выражают благодарность Б. П. Потапкину и Э. А. Самедову за участие в обсуждении результатов работы и ценные замечания.

#### Список литературы

- [1] Алукер Э. Д., Нестерова С. Н., Нечаев А. Ф. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1028—1033.
- [2] Александров А. Б., Нечаев А. Ф., Гусев А. Л. и др. // Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Л., 1984. С. 31—41.
- [3] Александров А. Б., Алукер Э. Д., Васильев И. А. и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.
- [4] Громов В. В., Котов А. Г. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 4. С. 312—325.
- [5] Гезалов Х. Б., Гаджиев Н. Н., Алиев М. М. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 2. С. 296—298.
- [6] Garibov A. A., Gezalov Kh. B., Kasumov R. D., Agayev T. N. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 30. N 3. P. 197—199.
- [7] Молин Ю. Н., Чибрикин В. М., Шабалкин В. А. и др. // Заводская лаборатория. 1966. Т. 32. № 8. С. 933—942.
- [8] Scharmann A., Wiessler U. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 60. N 1. P. 117—122.
- [9] Euler M., Krigseis W., Scharmann A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 45. N 2. P. 431—440.
- [10] Maffeo V., Herve A. // Phys. Rev. (b). 1976. V. 13. N 5. P. 1940—1959.
- [11] Горбунов С. В., Ганиягуллин К. Н., Кружалов А. В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 606—609.
- [12] Гарибов А. А., Гезалов Х. Б., Касумов Р. Д. и др. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 134—137.
- [13] Гарибов А. А., Велибекова Г. З., Касумов Р. Д. и др. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 3. С. 204—209.