

05;11;12

©1995 г.

## СПОНТАННАЯ ЭМИССИЯ $\text{BeO}$ И ФЛУКТУАЦИОННАЯ ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ. 2. КЕРАМИКА

*И.Н.Огородников, В.И.Курпа, А.В.Кружалов*

Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова,  
620002, Екатеринбург, Россия  
(Поступило в Редакцию 21 февраля 1995 г.)

Представлены результаты исследования спонтанной эмиссии электронов и фотонов образцов горячепрессованной керамики оксида бериллия в условиях флукуационной перестройки структуры. Экспериментальные измерения выполнены методом модуляционной термоактивационной спектроскопии при одновременной регистрации люминесценции и экзопланетной эмиссии. В керамических образцах  $\text{BeO}$  идентифицированы два вида флукуационной перестройки — с понижением и повышением поверхностного потенциального барьера. Обсуждается их связь с адсорбцией, пиропьезоэлектричеством, релаксацией объемного и поверхностного зарядов. Выявлена тенденция снижения эффективности спонтанной эмиссии электронов и фотонов в зависимости от вида возбуждения (рентгеновские фотоны—без возбуждения—электронная бомбардировка). Результаты исследований свидетельствуют о перспективности использования метода модуляционной термоактивационной спектроскопии и модели флукуационной перестройки структуры для анализа широкого круга термостимулированных процессов на поверхности и в объеме диэлектриков.

### Введение

В работах [1–3] нами начато теоретическое и экспериментальное исследование влияния флукуационной перестройки (ФП) структуры, изменяющей высоту потенциального барьера центров захвата (ЦЗ) на спонтанную эмиссию электронов и фотонов в монокристаллах оксида бериллия. При этом под термином ФП подразумеваются любые термоактивированные процессы, изменяющие структуру окружения локальных центров либо влияющие на каналы миграции и релаксации электронных возбуждений, которые удовлетворяют соотношению

$$\tau_L \ll \tau_F \ll \tau_R, \quad (1)$$

где  $\tau_L$ ,  $\tau_F$ ,  $\tau_R$  — характерные времена колебаний решетки, флукуационной перестройки, исследуемого процесса.

В случае термостимулированных люминесценции (ТСЛ) и экзотермической эмиссии (ТСЭЭ) сюда могут быть отнесены такие явления, как адсорбция, фазовые переходы в системе взаимодействующих дефектов, взаимодействие ионных и электронных возбуждений, релаксация объемного и поверхностного зарядов, пироэлектричество и т. п. В каждом конкретном случае ФП обуславливает различный вклад в надтермическую эмиссию электронов и фотонов (так называемая спонтанная эмиссия (СЭ)), что ведет к многообразию форм проявления СЭ, существенно усложняет кинетику и затрудняет интерпретацию в рамках существующих представлений и методик.

Наиболее сильное проявление СЭ (в том числе в виде электронов надтермических энергий) наблюдают обычно в полярных монокристаллах, что свидетельствует о заметной роли пироэлектричества, которым, однако, не исчерпываются все наблюдаемые "аномалии". СЭ проявляется и в поликристаллических образцах, имеющих меньшую величину пирополя при значительной его неоднородности, более развитую поверхность и, следовательно, более эффективное взаимодействие с остаточной газовой средой. В этих условиях следует ожидать дополнительные эффекты при ФП: возможную переориентацию диполей, зависимость от размера зерна и т. п.

Целью настоящей работы явилось продолжение цикла исследований СЭ на примере модельного объекта — оксида бериллия в условиях протекания ФП структуры в области основного дозиметрического пика ТСЛ и ТСЭЭ (300–600 К) путем использования метода модуляционной термоактивационной спектроскопии и модели флуктуационной перестройки структуры.

## Эксперимент

В работе использованы образцы горячепрессованной (1900 °С) керамики из порошка BeO марки ОСЧ, содержание примесей в которой не превышает  $10^{-2}$  мас.%. Предварительное возбуждение образцов осуществляли при 300 К рентгеновским излучением (30 кэВ, 10 мА, Cu антикатоде) либо пучком электронов (2.6 кэВ, 100 мкА). В рентгенизованных образцах отмечены парамагнитные  $V^{2+}$ -,  $V_m^-$ ,  $V^-$ -центры [4].

Экспериментальная методика включает в себя одновременное измерение ТСЛ и ТСЭЭ в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Па) в режимах линейного и линейно осциллирующего изменения температуры [1–3,5] в области 300–600 К. Особенностью методики является модуляция линейного закона нагрева образца относительно быстрыми (0.1–0.3 К·с<sup>-1</sup>) пилообразными осцилляциями (нагрев–охлаждение) температуры, амплитуда которых составляет около 10 К. Во время каждой осцилляции температуры проводится регистрация интенсивностей люминесценции  $I_L(t)$  (ФЭУ-106 в режиме счета фотонов) и экзотермической эмиссии  $I_E(t)$  (ВСУ-6), максимальных значений ТСЛ и ТСЭЭ ( $\langle I_L \rangle(T)$ ,  $\langle I_E \rangle(T)$ ). Для каждой температурной осцилляции по методике [2] определяли среднюю энергию активации. Результаты эксперимента представлены в виде температурных  $\langle I_L \rangle(T)$ ,  $\langle I_E \rangle(T)$ ,  $\langle E_L \rangle(T)$ ,  $\langle E_E \rangle(T)$  и временных (кинетик) зависимостей  $I_L(t)$ ,  $I_E(t)$ ,  $T(t)$ .

В исследованных образцах необлученной керамики  $\text{BeO}$  в отличие от монокристаллов образцов [2] сколько-нибудь заметной эмиссии электронов и фотонов обнаружено не было. Воздействие различными видами ионизирующего излучения привело к появлению в области температур 300–620 К интенсивной ТСЭЭ и относительно слабой ТСЛ (см. таблицу).

Максимальная интенсивность эмиссии электронов и фотонов в области температур 300–600 К,  $1000 \text{ имп} \cdot \text{с}^{-1}$

Вид облучения	Закон нагрева	Температура, К	Вид эмиссии	
			ТСЭЭ	ТСЛ
Электронная бомбардировка	Линейный	490	500	2
	Линейно-осциллирующий	480	110	0.5
Рентгеновские фотоны	Линейный	510	130	2.5
	Линейно-осциллирующий	500	300	10

После электронной бомбардировки ТСЛ представлена пиком при 500 К (рис. 1) с экспериментальной средней энергией активации  $\langle E_L \rangle(T) = 1.2 \text{ эВ}$  (рис. 2). ТСЭЭ при линейном нагреве обнаруживает широкий неэлементарный пик в области 460–570 К (рис. 1). В режиме линейно-осциллирующего нагрева последний разделяется на три мак-

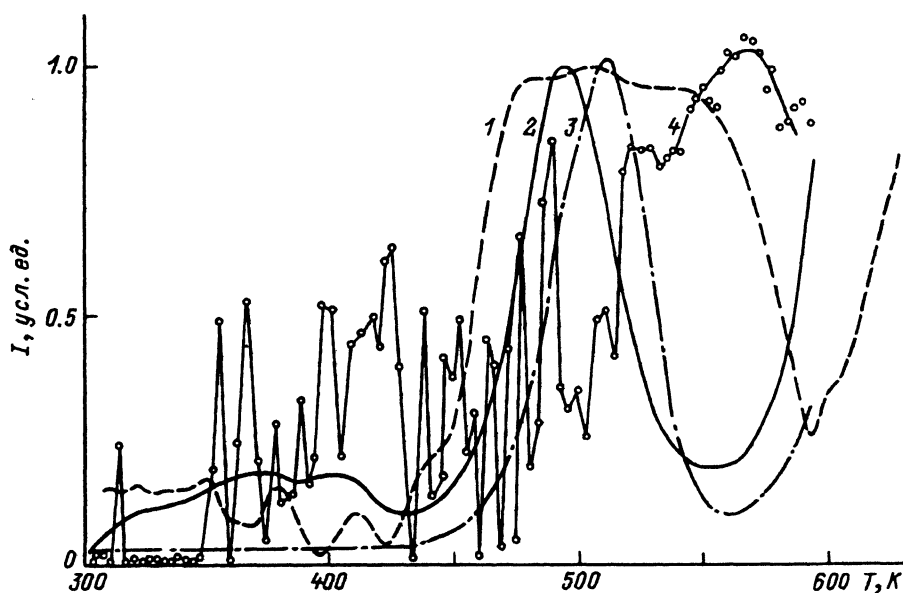


Рис. 1. Нормированные кривые ТСЭЭ (1,4) и ТСЛ (2,3) керамики  $\text{BeO}$  при линейном нагреве ( $0.15 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ) после электронной бомбардировки (1,2) и облучения рентгеновскими фотонами (3,4).

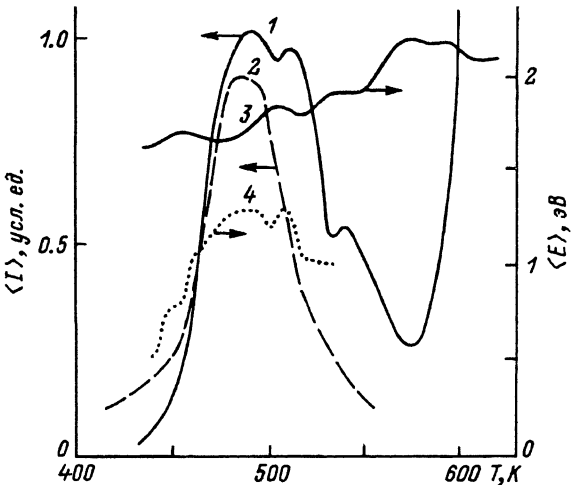


Рис. 2. Температурные зависимости амплитуд осцилляций интенсивности  $\langle I \rangle$  (1,2) и средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (3,4) экзоэмиссии (1,3) и люминесценции (2,4) керамики BeO после электронной бомбардировки при нагреве по линейно-осциллирующему закону.

симула при 495, 520 и 540 К с энергиями активации  $\langle E_E \rangle(T) = 1.5, 1.7$  и  $1.9$  эВ (рис. 2). После рентгеновского облучения наблюдается пик ТСЛ вблизи 510 К (рис. 1), который в случае линейно-осциллирующего нагрева смещается к 500 К и имеет энергию активации  $\langle E_L \rangle(T) = 1.1$  эВ (рис. 3). В этой области температур ТСЭЭ не имеет выделенного максимума и характеризуется значением  $\langle E_E \rangle(T) = 1.4$  эВ (рис. 3). Обычно в качестве энергии активации ТСЭЭ  $E_a$  термоактивационные методики (например, [6,7]) дают значение

$$E_a = \varepsilon_T + \chi, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_T$  — энергетическая глубина ЦЗ,  $\chi$  — сродство к электрону.

Величина  $\chi$  зависит от температуры и может быть представлена в виде [6]

$$\chi(T) = \chi^* - \Psi(T), \quad (3)$$

где  $\chi^*$  соответствует невозмущенному эмиттеру;  $\Psi$  характеризует изгиб энергетических зон вниз вблизи поверхности образца и определяется концентрацией ЦЗ, величиной объемного и поверхностного зарядов.

Согласно [8], в температурной области основного дозиметрического пика оксида бериллия величина  $\chi$  изменяется от 0.3 (493 К) до 0.9 эВ (663 К).

Обращает на себя внимание то, что для керамики BeO, облученной электронами или рентгеновскими фотонами, в области температур 490–520 К кинетика является больцмановской и довольно хорошо выполняется соотношение (2) с  $\chi = 0.3$  эВ. Это может свидетельствовать о регулярном (невозмущенном) характере рекомбинационного процесса в данной области температур, одном и том же типе центров захвата для ТСЛ и ТСЭЭ.

Для экзоэлектронной эмиссии керамики BeO, облученной рентгеновским излучением, как при линейном (рис. 1), так и линейно-осциллирующем (рис. 3) законах нагрева в области 300–600 К могут

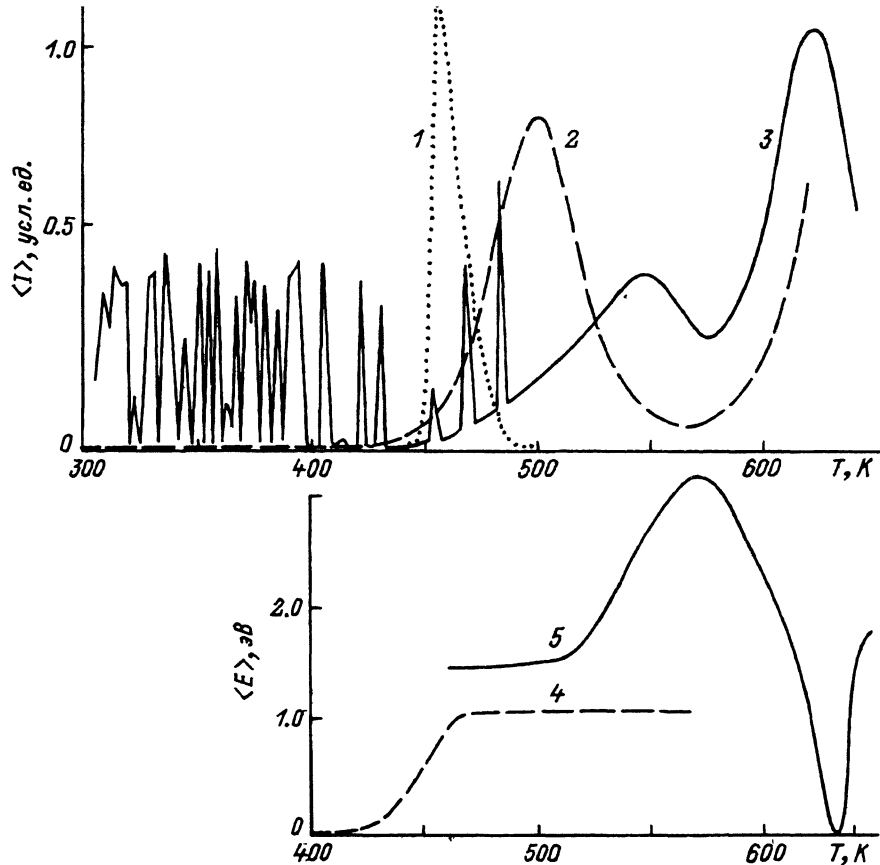


Рис. 3. Температурные зависимости амплитуд осцилляций интенсивности  $\langle I \rangle$  (1-3) и средней энергии активации  $\langle E \rangle$  (4,5) экзоэмиссии (1,3,5) и люминесценции (2,4) моно- (1) и поликристаллических (2-5) рентгенизованных образцов  $\text{BeO}$  при нагреве по линейно-осциллирующему закону.

быть выделены как минимум три температурные области, отличающиеся наличием выделенных пиков  $\langle I \rangle(T)$ , кинетикой  $I(t)$ , отношением к изменению условий эксперимента, что предполагает наличие нескольких различных термостимулированных процессов в данной области температур.

Первый из них охватывает температурную область 300-500 K (рис. 1,3), не проявляется после электронной бомбардировки, не подавляется термовакуумной тренировкой ( $\sim 10^{-6}$  Па, 700 K) и представляет собой СЭ электронов в виде всплесков эмиссии интенсивностью до  $3 \cdot 10^5$  имп  $\cdot$  с $^{-1}$  в канале регистрации. При увеличении времени облучения от 7 до 20 мин средняя амплитуда СЭ возрастает на порядок, но на люминесценции, интенсивность которой находится на уровне 100 имп  $\cdot$  с $^{-1}$ , это никак не сказывается. Параметры всплесков СЭ (температурное положение, количество, амплитуда) носят случайный характер и не воспроизводятся от нагрева к нагреву.

Большинство температурных осцилляций в области проявления СЭ (рис. 3,4) сопровождается несколькими всплесками эмиссии, которые

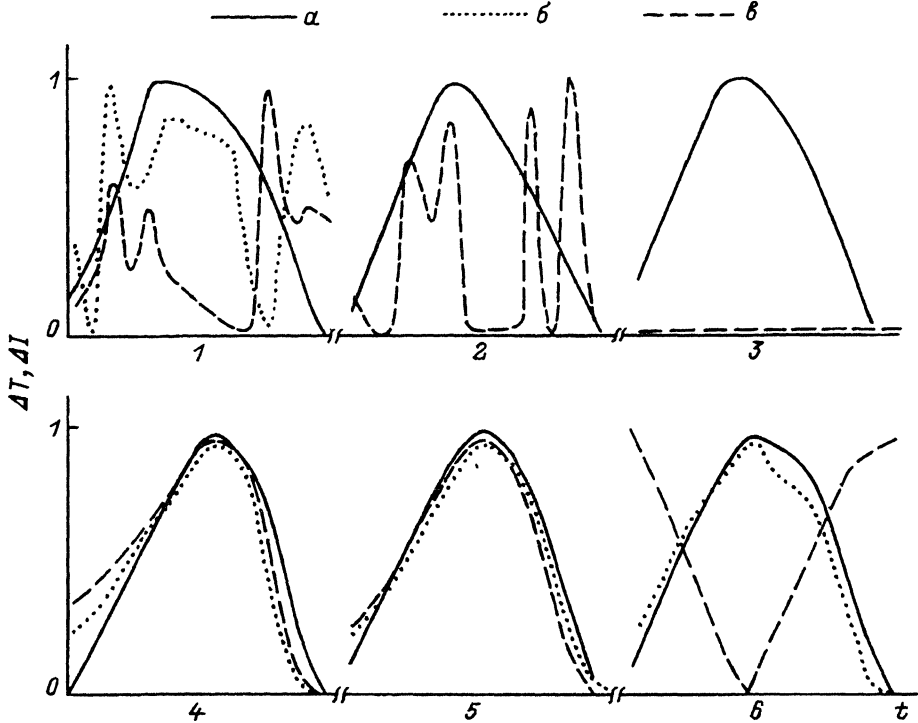


Рис. 4. Зависимость осцилляций температуры (а), интенсивности люминесценции (б) и эмиссии электронов (в) от времени для керамики  $\text{BeO}$ , облученной рентгеновскими фотонами при различных температурах стимуляции. 1 — 324, 2 — 328, 3 — 334, 4 — 520, 5 — 570 и 6 — 630 К.

могут располагаться как на подъеме, так и на спаде температуры. Также имеют место случаи отсутствия всплесков СЭ во время осцилляций температуры (рис. 4). Следствием таких всплесков СЭ в кинетике  $I(t)$  в области 300–450 К является случайный разброс величин экспериментальной средней энергии активации  $\langle E \rangle(T)$  в широкой области от  $-3$  до  $+3$  эВ.

Одной из возможных причин такой картины может быть следующее. Рентгеновское излучение создает в  $\text{BeO}$  распределение заряда по объему, отличное от такового для случая электронной бомбардировки. Это в свою очередь изменяет условия адсорбции молекул остаточной газовой среды, компенсирующих электрическое поле, даже после термовакuumной тренировки. При последующем нагреве их десорбция обуславливает появление значительных нескомпенсированных локальных электрических полей, являющихся дополнительным делокализирующим фактором. Неоднородность поликристаллического образца по размеру и ориентации зерен предполагает пространственную неоднородность электрического поля, что в свою очередь приводит к различиям в условиях десорбции с разных участков поверхности образца, амплитуде, кинетике и температурному положению СЭ. Вполне вероятно, что каждый всплеск СЭ соответствует десорбции с различных участков поверхности (зерен одного сорта). На это указывают, в частности, данные экзоэмиссионной топографии  $\text{BeO}$  [9]. В таком случае разумно предположить, что для монокристалла  $\text{BeO}$  подобный

механизм должен приводить к выполнению условий для десорбции (и, следовательно, экзоэмиссии) в более узком температурном интервале. Действительно, в кристаллах  $\text{BeO}$ , облученных рентгеновским излучением, нами обнаружен интенсивный (около  $10^5$  имп  $\cdot$  с $^{-1}$ ) аномально узкий пик экзоэмиссии при 460 К (рис. 3), предположительно адсорбционной природы. Поскольку для монокристаллов  $\text{BeO}$  ранее [1] выявлена тенденция уменьшения амплитуды пика ТСЭЭ при 460 К в ряду видов возбуждения рентген-без возбуждения-электроны, то не исключено ее проявление и в керамических образцах. В самом деле, в рентгенизованной керамике  $\text{BeO}$  вместо пика ТСЭЭ при 460 К наблюдали всплески СЭ; в необлученной керамике ТСЭЭ отсутствовала. Отсутствие СЭ в керамике  $\text{BeO}$  после электронной бомбардировки подтверждает влияние поляризации керамики  $\text{BeO}$  на процесс возбуждения СЭ.

Однако полностью исключить из рассмотрения пирополе нельзя. Факты появления всплесков СЭ при температурах как выше, так и ниже 400 К в кинетике  $I(t)$  как на подъеме, так и на спаде температуры предполагают, что роль пироэлектрического поля в возникновении СЭ остается значительной. Можно сделать вывод, что в мелкозернистой керамике  $\text{BeO}$  пироэлектричество само по себе не может вызвать СЭ, но в сочетании с поляризацией образца при рентгеновском облучении обуславливает эффективный механизм генерации СЭ. Это давно замечено в твердотельной дозиметрии: СЭ эффективно проявляется в области малых доз рентгеновского излучения (так называемый эффект “ложной эмиссии”) [10].

Второй термоактивационный процесс в рентгенизованной керамике  $\text{BeO}$  проявляется в виде широкого пика ТСЛ при 500 К и ТСЭЭ при 545 К (рис. 3). Он характеризуется болцмановской кинетикой ТСЛ и ТСЭЭ. Температурные зависимости  $\langle E_L \rangle(T)$  и  $\langle E_E \rangle(T)$  в керамике  $\text{BeO}$  вплоть до 520 К не имеют каких-либо особенностей (рис. 3). Данный релаксационный процесс присущ облученному  $\text{BeO}$  в виде тонких пленок, керамики, монокристаллов. Он проявляется также на кривых термостимулированного тока деполяризации [11] и термостимулированной проводимости [12], ТСЛ и ТСЭЭ [13] и не связан с явлением адсорбции.

Третий релаксационный процесс при 520–650 К (рис. 3) мы обнаружили лишь в ТСЭЭ рентгенизованной керамики  $\text{BeO}$  (пик при 620 К). Температурное поведение  $\langle E_E \rangle(T)$  (рис. 3) обнаруживает выше 520 К возрастание значений до 3.2 эВ при 570 К с последующим спадом до минимума при 630 К. Дальнейшее повышение температуры стимулиции сопровождается возвратом  $\langle E_E \rangle(T)$  к исходному значению 1.6 эВ. Обращает на себя внимание тот факт, что повышенные значения  $\langle E_E \rangle(T)$  приходятся на область нарастания пика  $\langle I_E \rangle(T)$ , а пониженные значения  $\langle E_E \rangle(T)$  — на область спада. Точка перехода от повышенных значений  $\langle E \rangle(T)$  к пониженным близка к максимуму пика  $\langle I \rangle(T)$ . Кинетика  $I(t)$  (рис. 4) в области температур 520–570 К является болцмановской, а в области минимума  $\langle E \rangle(T)$  поведение  $I(t)$  антибатно изменениям температуры (рис. 4). Согласно [2], это свидетельствует о протекании флуктуационной перестройки структуры, повышающей потенциальный барьер. Причем температурный диапазон обнаруженного эффекта (520–650 К) точно соответствует таковому, где авторы [8] непосредственными измерениями зафиксировали повышение  $\chi(T)$ .

Анализ в рамках модели ФП, предложенной впервые в [14] и развитый нами в работах [1-3] показал, что термостимулированное изменение высоты поверхностного потенциального барьера может индуцировать пик экзоэлектронной эмиссии как при возрастании  $\chi(T)$ , так и при его спаде. В обоих случаях температура максимума пика ТСЭЭ близка к точке перегиба  $\chi(T)$ , однако физические причины возникновения пика ТСЭЭ при этом различны. В случае ФП, понижающей  $\chi(T)$ , нарастание эмиссии контролируется а) термофлуктуационной делокализацией носителей заряда с центров захвата, б) флуктуационной перестройкой структуры. Спад эмиссии определяется уменьшением концентрации актуальных локализованных носителей заряда. В случае ФП, повышающей  $\chi(T)$ , нарастание эмиссии всегда контролируется термофлуктуационной делокализацией носителей заряда, а ее спад определяется процессом ФП. По-видимому, этот случай имеет место в керамических образцах ВеО при 520-650 К. Физические причины ФП в ВеО, на наш взгляд, связаны с термостимулированной релаксацией суммарного электрического поля, обусловленного пироэлектричеством, объемным и поверхностным зарядами, адсорбцией, примесными дефектами.

Таким образом, результаты наших исследований (настоящая работа, а также [1-3]) свидетельствуют о перспективности использования метода модуляционной термоактивационной спектроскопии и модели флуктуационной перестройки структуры для анализа широкого круга термостимулированных процессов на поверхности и в объеме диэлектриков.

Авторы признательны В.С.Кортову за интерес к работе, А.И.Слесареву за полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] Огородников И.Н., Кирпа В.И., Кружалов А.В. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 7. С. 67-75.
- [2] Огородников И.Н., Кирпа В.И., Кружалов А.В. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 70-80.
- [3] Огородников И.Н., Кружалов А.В., Маслов В.А. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 100-108.
- [4] Огородников И.Н., Нагорный А.А., Кружалов А.В., Завьялов П.В. // Радиационно стимулированные явления в широкощелевых материалах. Сб. науч. тр Рига, 1987. С. 108-116.
- [5] Кирпа В.И., Кузьмин А.С., Попов В.В. // Радиационно стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1983. С. 33-38.
- [6] Кортов В.С., Слесарев А.И. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 3. С. 926-927.
- [7] Сеитов В.И., Крылова И.В. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 3. С. 870-871.
- [8] Слесарев А.И. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1980. С. 14-17.
- [9] Слесарев А.И., Кружалов А.В., Маслов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 12. С. 1264-1266.
- [10] Кружалов А.В., Мазуренко В.Г., Шульгин Б.В. // Тез. докл. VI Всесоюз. симпозиума по люминесцентным приемникам и преобразователям рентгеновского излучения. Иркутск, 1982. С. 90.
- [11] Muccilo R., Blak A.R. // J. Nucl. Mater. 1976. Vol. 61. N 1. P. 66-70.
- [12] Scharmann A., Schmirler G. // Phys. Stat. Sol. (A). 1986. Vol. 97. N 1. P. 265-274.
- [13] Тале И.А., Кортов В.С., Попов В.В. // Изв. вузов. Сер. физ. 1982. № 1. С. 89-90.
- [14] Тале И.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. N 3. С. 556-562.