

05

© 1991 г.

## ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДОЗИМЕТРИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЛД BeO

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

Представлены результаты изучения особенностей релаксационных процессов в области малых доз для дозиметрического пика ТСЛ и ТСЭЭ оксида бериллия методом модуляционной термоактивационной спектроскопии. Синхронными измерениями ТСЛ и ТСЭЭ в режиме линейно-осциллирующего нагрева получены температурные зависимости средних энергий термической активации, кинетик и амплитуд разгорания люминесценции и экзоэмиссии во время осцилляций температуры. Обсуждаются последствия влияния пироэлектрического поля, адсорбции, распределения электрического заряда по глубине на характер изменения поверхностного потенциального барьера и перераспределение электронных возбуждений между конкурирующими каналами релаксации.

### Введение

Механизмы термостимулированных люминесцентных и экзоэмиссионных процессов релаксации электронных возбуждений (ТСЛ и ТСЭЭ) в пироэлектрических кристаллах обладают рядом особенностей, связанных с влиянием пирополя на различные стадии этих процессов и на ветвление между конкурирующими каналами релаксации. Степень компенсации поля внутренним объемным зарядом и внешним электрическим зарядом (адсорбированные молекулы и др.) зависит от большого числа внешних факторов, что предполагает также их опосредованное влияние на ТСЛ и ТСЭЭ. Например, состав, давление и предыстория окружающей газовой среды определяют не только вклад внешнего заряда в результирующее поле, но и характер его изменения в неизотермических условиях в результате адсорбции. Ионизирующее излучение может изменять распределение заряда по глубине кристалла. Высота поверхностного потенциального барьера (ППБ), определяющая доли отраженных и выходящих на поверхность кристалла электронов, в частности, зависит от пироэлектрического поля, адсорбции, объемного заряда. В сильных пироэлектриках возможен пробой через поверхностный газовый слой или кристалл, что сопровождается эмиссией электронов и фотонов. Протекание в диэлектрике термостимулированных ионных процессов может приводить к изменению энергетического спектра локальных центров захвата и, следовательно, к делокализации дополнительных носителей заряда. Ускоряясь в пироэлектрическом поле, последние обуславливают спонтанные экзоэмиссию и люминесценцию.

Особенно эти эффекты проявляются в области малых доз ионизирующего излучения в неизотермических условиях, когда природ пироэлектрического и величина компенсирующего полей соизмеримы. Область малых доз актуальна в плане применения пироэлектриков, например в качестве индивидуальных ТСЛ и ТСЭЭ дозиметров. Поэтому исследование влияния пироэлектрического поля и сопутствующих факторов на релаксацию электронных возбуждений представляет не только теоретический, но и сугубо практический интерес.

В этом плане примечателен отрицательный линейный пироэлектрик — оксид бериллия [1]. Являясь широкозонным диэлектриком, BeO характеризуется

сочетанием уникальных свойств: радиационно-оптическая устойчивость, термическая, механическая, химическая стойкость, высокая теплопроводность [2]. Кроме того, ВеО перспективен как тканезквивалентный ( $Z=7.1$ ) термолюминесцентный дозиметр ионизирующих излучений и экзоэмиссионный детектор мягкого  $\beta$ -излучения [3]. Одной из проблем, сдерживающих практическое использование ВеО в этих областях, является нестабильность считывания дозиметрической информации в области малых доз, обусловленная особенностями протекания релаксационных процессов в области дозиметрического пика (ДП)

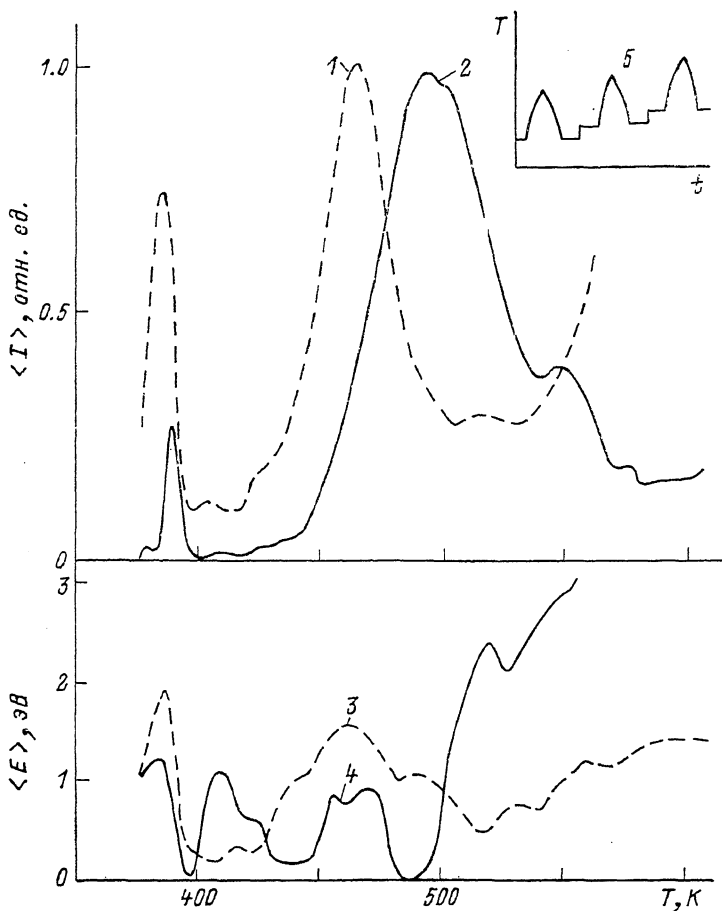


Рис. 1. Температурные зависимости средних энергий термической активации (3, 4) и амплитуд осцилляций интенсивности (1, 2) синхронных ТСЛ (1, 3) и ТСЭЭ (2, 4) в режиме линейно-осциллирующего нагрева (5) кристаллов ВеО, облученных электронами после предварительного отжига в вакууме при 700 К.

400—600 К. Это связано главным образом с наложением на кривую высвечивания спонтанной эмиссии электронов и фотонов [4, 5] и вариацией формы и положения ДП в зависимости от препаративных условий [6, 7]. Природа явлений достаточно сложна и может включать в себя обусловленность ДП суперпозицией дырочного и электронного конкурирующих рекомбинационных процессов [7], влияние пьезоэлектрического поля кристалла, величина которого для ВеО может достигать  $10^7$  В·м $^{-1}$  [8], размытые фазовые переходы [9], термостимулированные ионные процессы в катионной подрешетке ВеО [6, 7]. В этих условиях применение только лишь люминесцентно-оптических, экзоэмиссионных или «классических» структурно-чувствительных методов [10] (измерение теплоемкости, термического расширения и др.) не может дать исчерпывающей информации. Разработанная в последнее время методика изучения слабых ионно-электронных процессов по их возмущающему воздействию на ре-

гулярные каналы релаксации электронных возбуждений, например термостимулированной люминесценции [11], позволяет в режиме фракционного нагрева детально исследовать подобные процессы.

Целью настоящей работы явилось изучение аномалий релаксационных процессов в области ДП BeO методом модуляционной термоактивационной спектроскопии.

### Эксперимент

В работе использованы монокристаллы оксида бериллия оптического качества в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 1 мм с ориентацией полярной оси кристалла перпендикулярно плоскости образца. Кристаллы были выращены растров-расплавным методом в вольфрамате натрия В. А. Масловых [12]. Содержание примесей в решетке BeO было менее  $10^{-2}$  мас. %. В рентгенизованных кристаллах присутствовали парамагнитные  $V^{2+}$ ,  $V_m$ ,  $V^-$  центры [6].

Экспериментальная методика включала в себя синхронное измерение ТСЛ и ТСЭЭ в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Па) в режиме линейно-осциллирующего изменения температуры [13] в области 300—600 К. Для каждой осцилляции температуры (рис. 1) в рамках одной и той же расчетной схемы определяли среднюю энергию термической активации

$$\langle E \rangle = \Sigma I_i \cdot E_i / \Sigma I_i, \quad (1)$$

где  $E_i$ ,  $I_i$  — энергия термической активации и вклад от  $i$ -го процесса; и величину максимальной интенсивности  $\langle I \rangle$ , достигаемой в течение осцилляции температуры, в люминесцентном и эмиссионном каналах измерения [13]. Вычисления  $\langle E \rangle$  проводили по формулам

$$\langle E_s \rangle = -(K_B / I_s) \frac{dI_s}{dT}, \quad (2)$$

$$\langle E_n \rangle = -\left[ \frac{K_B}{I_n} \right] \frac{dI_n}{dT}, \quad (3)$$

где  $K_B = 8.617344 \cdot 10^{-5}$  эВ  $\cdot$  К $^{-1}$  — постоянная Больцмана;  $\vartheta = 1/T$  (К $^{-1}$ ) — обратная температура.

Предварительное возбуждение образцов BeO проводили при 300 К рентгеновским (30 кэВ, медный антикатод) либо электронным (2.6 кэВ, 100 мкА) излучением.

### Результаты эксперимента и обсуждения

Облучение электронами отожженных в вакууме при 700 К кристаллов BeO приводит к появлению слабых максимумов при 405, 420, 540 и 580 К и интенсивных пиков  $\langle I_s \rangle$  в области 380—390 и 490—520 К (рис. 1). Данные температурные области являются характерными для оксида бериллия. Так, при 380 и 520 К наблюдали пики термостимулированного тока деполяризации [14], при 380 и 420 К обнаружены особенности динамики решетки BeO [6, 10], температура 495 К соответствует максимальной частоте LA-фононов в BeO [9]. На кривой  $\langle I_n \rangle$  доминируют пики при 390 и 460 К. Температурная зависимость средних энергий термической активации  $\langle E_s \rangle$  содержит ряд «провалов»  $\langle E_s \rangle$  (430—450, 460—480, 480—510 и 520—540 К), сопровождаемых повышениями значений  $\langle E_n \rangle$  (рис. 1). Обращают на себя внимание резкие изменения и повышенные значения  $\langle E_s \rangle$  и  $\langle E_n \rangle$  в области аномально узких пиков ТСЛ и ТСЭЭ при 380 К, а также повышенное до 2.5 эВ значение  $\langle E_s \rangle$  при температуре выше 510 К. Это свидетельствует о многокомпонентном характере термоактивационного процесса в области ДП BeO.

Выполнение подобных измерений без предварительного отжига кристаллов BeO в вакууме приводит к изменению температурного поведения ТСЛ и ТСЭЭ (рис. 2). Так, перегибы на кривой  $\langle I_s \rangle$  при 460 и 480 К становятся выраженными более отчетливо. Основной пик ТСЭЭ наблюдается при 510 К. Следует также отметить относительное повышение вклада в ТСЛ процесса при 405 и 420 К и возрастание величины «провалов» на кривой  $\langle E_s \rangle$ , причем в области 490—

520 К — вплоть до отрицательных значений. В области 405—440 К имеют место два максимума  $\langle E_{\downarrow} \rangle$  с глубоким «провалом» между ними, что проявляется и в ТСЭЭ, но со сдвигом в 10 К. Эта область температур соответствует пику ТСЛ и слабо выражена в ТСЭЭ.

Сопоставление интенсивностей ТСЛ и ТСЭЭ в области 400—550 К после электронной бомбардировки (см. таблицу) выявило тенденцию возрастания ТСЭЭ в отожженных кристаллах, а ТСЛ — в кристаллах, не подвергавшихся предварительному отжигу. Это может свидетельствовать об адсорбционной природе основных центров захвата, поверхностной люминесценции либо

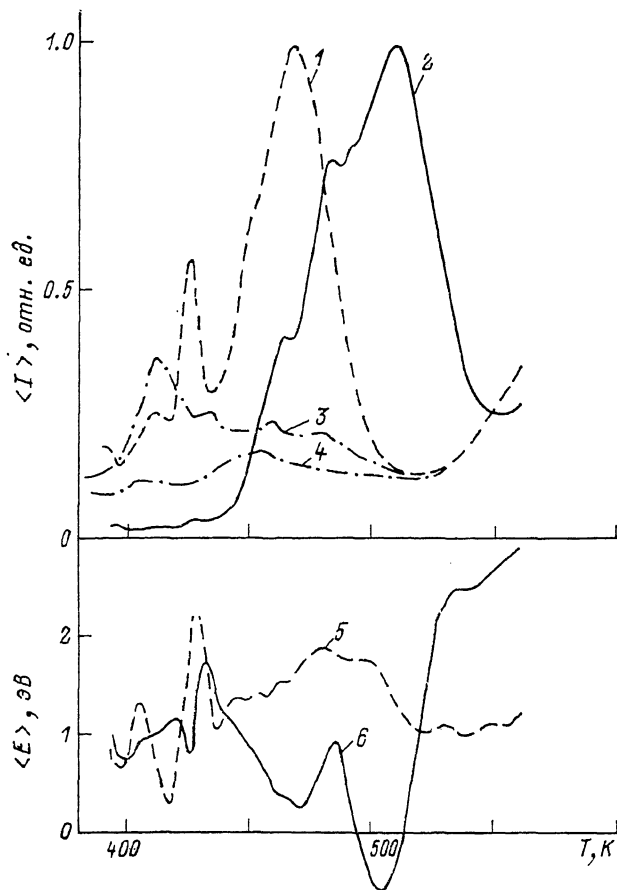


Рис. 2. Температурные зависимости средних энергий термической активации (5, 6) и амплитуд осцилляций интенсивности (1—4) синхронных ТСЛ (1, 3—5) и ТСЭЭ (2, 6) в режиме линейно-осциллирующего нагрева кристаллов  $\text{BeO}$ , облученных электронами без предварительного отжига в вакууме.

Для анализа спектра ТСЛ использованы оптические фильтры типа ОС-6 (4) УФС-5 (3).

о вкладе в  $I_{\downarrow}$  излучательных переходов в адсорбированном слое. Анализ кинетики ТСЛ и ТСЭЭ в ходе температурных осцилляций (рис. 3) выявил, что в обезгаженных кристаллах  $\text{BeO}$  осцилляции люминесценции и температуры совпадают по фазе, а экзосмиссия характеризуется двумя участками разгорания — на подъеме и на спаде температуры. Причем соотношение интенсивностей между ними изменяется при возрастании температуры от 400 до 502 К в пользу максимума на спаде температуры (рис. 3, 4, кривые 1—3). Для кристаллов  $\text{BeO}$ , не подвергавшихся предварительному отжигу в вакууме, кинетика в области 410—430 К носит более сложный характер. При 410 К кинетика ТСЛ и ТСЭЭ (рис. 3, кривая 4) характеризуется узким максимумом, совпадающим с максимумом температурной осцилляции. При 430 К в кинетике ТСЛ и ТСЭЭ в цикле нагрев—охлаждение (рис. 3, кривая 6) наблюдаются два узких

**Влияние условий эксперимента на интенсивности пиков ТСЛ и ТСЭЭ кристаллов оксида бериллия**

Номер кривой на рис. 1	Вид возбуждения	Наличие отжига	Максимум пика ТСЭЭ, К				Максимум пика ТСЛ, К			
			390	420	460	500	390	420	460	500
1	Электроны	—	43	10	170	430	10	600	1000	200
2		+	300	10	50	1000	340	40	450	136
4		Рентген	+	40	40	1320	390	—	40	64
5		+	—	2	—	1	—	—	—	—

Примечание. Интенсивности ТСЛ и ТСЭЭ приведены в условных единицах. Продолжительность облучения 2 (3), 26 мин (1, 2, 4).

максимума — на подъеме и спаде температуры. Данные температуры соответствуют пикам ТСЛ и ТСЭЭ с аномально малой полушириной, а также повышенным значениям  $\langle E_x \rangle$  и  $\langle E_s \rangle$  (рис. 2). Подобная кинетика и поведение средних энергий активации могут быть обусловлены свечением адсорбированных молекул остаточной атмосферы, возбужденных электронами. Это подтверждается,

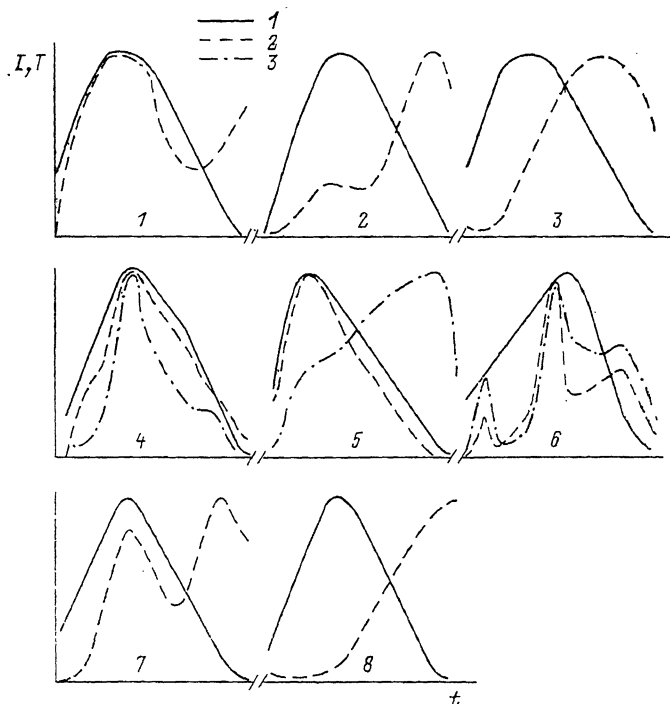


Рис. 3. Зависимости от времени осцилляций температуры (1), интенсивности ТСЭЭ (2), ТСЛ (3) кристаллов BeO, облученных электронами после предварительного отжига в вакууме при 700 К (1—3) и не подвергавшихся такому отжигу (4—8).

Максимальная температура осцилляций, К: 1, 6 — 430; 2 — 450; 3 — 502; 4 — 410; 5 — 420; 7 — 460; 8 — 504.

в частности, анализом спектрального состава ТСЛ (рис. 2). Максимум спектра ТСЛ пика при 420 К в основном сосредоточен в области 260—380 нм, где лежат основные спектральные линии молекулярного азота. Свечение последнего под действием пироэлектрического поля BeO наблюдали ранее при линейном изменении температуры в области 26—500 К [8]. Спектр свечения рекомбинационной ТСЛ BeO лежит в более коротковолновой области [6]. Кинетика ТСЭЭ при 420 К совпадает по форме с температурной осцилляцией, а ТСЛ имеет небольшой максимум, совпадающий с таковым для температуры, и основной затянутой максимум на спаде температуры (рис. 3, кривая 5), что и обуславливает пониженное значение средней энергии активации при этой температуре. Об-

ласть 420 К характеризуется протеканием поющего термостимулированного процесса в катионной подрешетке  $\text{BeO}$  [6], который может приводить к делокализации электронов. Последние, ускоряясь в пироэлектрическом поле, могут выходить из кристалла. Термостимулированная делокализация носителей заряда с поверхностных центров захвата не сопровождается таким ускорением. Поэтому разумно предположить, что температурная осцилляция при 420 К вызывает эмиссию двух групп электронов, отличающихся энергетическим распределением. Первая из них характеризуется низкими энергиями, обусловлена обычной термостимулированной эмиссией электронов с поверхности кристалла и контролируется стадией делокализации. Кинетика такой эмиссии совпадает по фазе с температурной осцилляцией. Эмиссия второй группы электронов

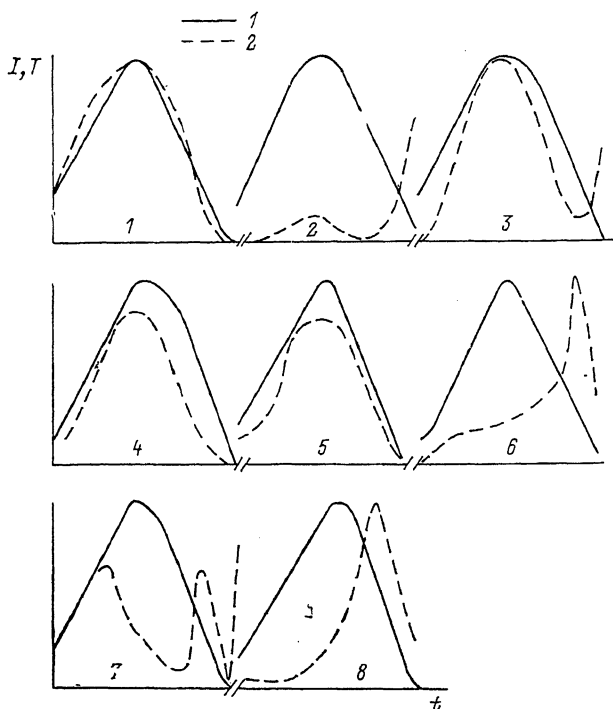


Рис. 4. Зависимость от времени осцилляций температуры ( $I$ ), интенсивности ТСЭЭ ( $2$ ) кристаллов  $\text{BeO}$ , облученных рентгеном после предварительного отжига в вакууме при 700 К. Максимальная температура осцилляций, К: 1 — 405, 2 — 420, 3 — 430, 4 — 451, 5 — 460, 6 — 500, 7 — 506, 8 — 530.

контролируется стадией их ускорения в пироэлектрическом поле кристалла и имеет максимум на спаде температурной осцилляции. Энергия ускоренных электронов может достигать 3—4 кэВ [5]. Реальная кинетика ТСЭЭ при 420 К (рис. 3, кривая 5) является суперпозицией этих двух процессов. Причем эмиссия ускоренных электронов приводит к катодолюминесценции окружающей газовой среды и вкладу в люминесцентный канал регистрации. В то же время поверхностные электроны, энергия которых недостаточна для возбуждения молекул газа, доминируют в канале регистрации ТСЭЭ, обуславливая синфазную с температурой кинетику экзоэмиссии. Подобная «конверсия» ускоренных электронов в люминесценцию во внешнем газовом слое, а также свечение его под действием пироэлектрического поля вызывают возрастание пика ТСЛ при 420 К в кристаллах  $\text{BeO}$ , не подвергавшихся предварительному отжигу (см. таблицу).

Из анализа таблицы можно заключить, что термоактивационные процессы, обуславливающие ТСЛ и ТСЭЭ при 460 К, связаны с поверхностными центрами захвата, возможно, адсорбционной природы. Так, интенсивность ТСЛ и ТСЭЭ при 460 К в отожженных кристаллах падает в 2.5—3 раза (см. таблицу). Од-

нако переход от электронного возбуждения к рентгеновому почти на порядок повышает интенсивность ТСЭЭ таких кристаллов BeO (см. таблицу), что может быть обусловлено изменением распределения плотности заряда по глубине в сторону увеличения поля, «вытягивающего» электроны из кристалла. Дальнейший рост дозы рентгенового облучения может приводить либо к разрушению поверхностных центров захвата под действием ионизирующего излучения, либо к их подавлению другими процессами. Кинетика ТСЛ совпадает по фазе с осцилляциями температуры, что подтверждает термоактивационный (больцмановский) характер данного процесса. Кинетика ТСЭЭ также не имеет разгорания на спаде температуры (рис. 4, кривые 4, 5). Наличие таких максимумов после облучения электронами (рис. 3, кривые 2, 7) связано с наложением на ТСЭЭ при 460 К доминирующего процесса с максимумом при 490—520 К (рис. 1, 2), имеющего разгорание на спаде температуры (рис. 3, кривая 8). Особенностью кинетики ТСЭЭ при 460 К для рентгенизованных кристаллов BeO является некоторый «завал»  $I_0$  (рис. 4, кривые 4, 5). Это объясняется тем, что на участке подъема температуры в ходе осцилляции происходят не только

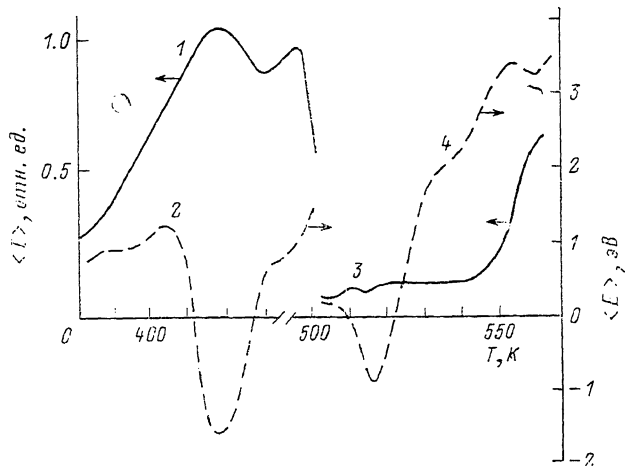


Рис. 5. Температурные зависимости средних энергий термической активации (2, 4) и амплитуд осцилляций интенсивности ТСЭЭ (1, 3) в режиме линейно-осциллирующего нагрева кристаллов BeO, облученных рентгеновским излучением (2 мин) после предварительного отжига в вакууме при 700 К.

делокализация поверхностных электронов, но и увеличение высоты ППБ под действием пьроэлектрического поля, что приводит к возрастанию доли отраженных (не вышедших из кристалла и не дающих вклада в ТСЭЭ) электронов. Их последующая рекомбинация на центрах свечения обуславливает пик ТСЛ при 460 К. Характер распределения заряда по глубине после облучения электронами обеспечивает большую высоту ППБ, чем в рентгенизованных кристаллах BeO. Следствием этого является более интенсивная ТСЛ при 460 К после электронной бомбардировки. Процесс адсорбции увеличивает амплитуду изменения высоты ППБ, обеспечивая тем самым прирост ТСЛ при 460 К в неотожженных кристаллах (см. таблицу).

Основной пик ТСЭЭ в области 490—520 К имеет пьроэлектрическую природу [15]. Температурное положение максимума определяется как величиной пьроэлектрического поля, так и соотношением компенсирующих его факторов. Свойства этого центра ТСЭЭ подобны таковым для ТСЭЭ при 460 К (рис. 3, кривая 8; рис. 4, кривые 6—8).

Термоактивационные процессы в BeO при 460 и 490—520 К сопровождаются перераспределением носителей заряда между ТСЛ и ТСЭЭ каналами релаксации. Влияние такого перераспределения на параметры термоактивационных процессов может быть показано в рамках простых представлений. В самом деле

$$I_0 = h \cdot n_0 = h \cdot (n'_0 - q), \quad (4)$$

$$I_{\pi} = \delta \cdot n_e = \delta \cdot (n'_0 + q), \quad (5)$$

где  $h$ ,  $\delta$  — вероятности эмиссии и рекомбинации электронов;  $n_s$ ,  $n_c$  — концентрации делокализованных электронов на поверхности кристалла и дне зоны проводимости;  $n'_s$  и  $n'_c$  — то же самое, но при отсутствии обмена между каналами релаксации;  $q$  — характеризует процесс отражения электронов от ППБ.

С учетом (2) и (3), полагая, что в ходе осцилляции температуры  $h$  и  $\delta$  не изменяются,

$$\langle E_s \rangle = A + (K_B/n_s) \frac{dq}{d\theta}, \quad (6)$$

$$\langle E_n \rangle = E_T - (K_B/n_c) \frac{dq}{d\theta}, \quad (7)$$

где  $A$  — имеет смысл работы выхода электрона,  $E_T$  — энергия термической активации центров захвата.

Из предыдущего анализа следует, что  $dq/d\theta < 0$ . Поэтому добавка в (7) имеет положительный, а для (6) отрицательный знак. Величина этих добавок к средним энергиям термической активации определяется долей электронов, отраженных от ППБ. Рис. 5 иллюстрирует это положение. Перестройка катионной подрешетки  $\text{BeO}$  при 420 К приводит к генерации делокализованных электронов, осциллирующее перераспределение которых между каналами релаксации обуславливает добавки к  $\langle I_s \rangle$  и  $\langle E_s \rangle$ . Это определяет «провал»  $\langle E_s \rangle$  вплоть до отрицательных значений при 420 К и одновременный прирост интенсивности ТСЭЭ (рис. 5). Подобная картина имеет место и для процессов при 460 и 515 К (рис. 3). Однако источник делокализованных электронов при этом — поверхностные центры захвата. Возбуждение кристалла  $\text{BeO}$  электронной бомбардировкой приводит к росту высоты ППБ, что обуславливает большую степень отражения электронов и более отчетливое проявление прироста значений  $\langle E_n \rangle$  (рис. 2). Для появления отрицательных значений  $\langle E_s \rangle$  в таких кристаллах требуются либо меньшие флюенсы электронов, либо наличие процесса адсорбции и больших концентраций поверхностных центров.

Таким образом, с использованием метода синхронного измерения ТСЛ и ТСЭЭ в режиме фракционного нагрева изучены особенности релаксации электронных возбуждений  $\text{BeO}$  при 400—600 К в области малых доз ионизирующего излучения. Показано, что особенности в значительной мере обусловлены изменением соотношения величин прироста широкоелектрического поля и компенсирующих его факторов (объемного и поверхностного зарядов) в зависимости от условий эксперимента, что отражает многообразие их проявлений в ТСЛ и ТСЭЭ.

Авторы благодарны В. С. Кортову и Б. В. Шульгину за поддержку, А. И. Слесареву за полезные обсуждения, В. А. Маслову за предоставление кристаллов.

#### Список литературы

- [1] *Austerman S. B., Berlincourt D. A., Krueger H. H. A.* // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. N 2. P. 339—341.
- [2] *Беллев Р. А.* Окись бериллия. М.: Атомиздат, 1980. 224 с.
- [3] *Tochilin E., Goldstein N., Miller W. G.* // Health Phys. 1969. Vol. 16. N 1. P. 1—7.
- [4] *Шульгин Б. В., Кружалов А. В., Огородников И. Н.* и др. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 2. С. 286—291.
- [5] *Кортов В. С., Слесарев А. И., Кружалов А. В.* и др. // УФЖ. 1982. Т. 27. № 8. С. 1253—1255.
- [6] *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.
- [7] *Огородников И. Н., Кружалов А. В., Шульгин Б. В.* Динамика решетки и терморелаксационные процессы в оксиде бериллия. Свердловск, 1990. Деп. в ВИНТИ. 03.01.90. № 14.
- [8] *Cooke D. W., Lianos D., Gavathas E.* et al. // Ferroelectrics. 1984. Vol. 59. N 3-4. P. 187—195.
- [9] *Кружалов А. В., Мазуренко В. Г., Маслов В. А., Шульгин Б. В.* // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 11. С. 2237—2238.
- [10] *Данилов С. В., Кружалов А. В., Мазуренко В. Г.* // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 10. С. 3169—3171.



- [11] *Тале И. А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 556—562.
- [12] *Гиниятулин К. Н., Кружалов А. В., Маслов В. А.* // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер. 1983. Т. 19. № 6. С. 1014—1015.
- [13] *Кирпа В. И., Кузьминых А. С., Попов В. В.* // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1983. С. 33—38.
- [14] *Muccilo R., Blak A. R.* // J. Nucl. Mater. 1976. Vol. 61. N 1. P. 66—70.
- [15] *Scharmann A., Schmirler G.* // Phys. Stat. Sol. A. 1986. Vol. 97. N 1. P. 265—274.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
10 августа 1990 г.