

05;07;11;12

Термостимулированная эмиссия электронов и фотонов в нелинейных кристаллах LiB_3O_5

© И.Н. Огородников, В.И. Кирпа, А.В. Кружалов, А.В. Поротников

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 21 февраля 1996 г.)

Представлены результаты исследования термостимулированной эмиссии электронов и фотонов в монокристаллах трибората лития. Исследование выполнено главным образом методом одновременного измерения термостимулированной эмиссии электронов и фотонов после различных радиационных воздействий. В частности, впервые обнаружена и детально изучена термостимулированная экзоэмиссия кристаллов LiB_3O_5 . Анализ экспериментальных результатов выявил два новых центра захвата. Установлено, что термический отжиг данных центров при 450 и 515 К обуславливает вклад лишь в экзоэлектронную эмиссию. Высказана гипотеза, что в LiB_3O_5 в области 100–140 К происходит флуктуационная перестройка структуры, понижающая потенциальный барьер центров захвата. Природа данного процесса отнесена к термостимулированной релаксации радиационно-индуцированного заряда. Обнаружена значительная зависимость параметров термостимулированных процессов в LiB_3O_5 от параметров радиационного воздействия.

Введение

В работах [1–3] нами начато изучение надтермической эмиссии электронов и фотонов в термостимулированных процессах в конденсированном состоянии вещества с использованием метода модуляционной термоактивационной спектроскопии и модели флуктуационной перестройки структуры. Полученные в [2,3] результаты показали перспективность выбранного подхода для анализа широкого круга явлений. Надтермическая эмиссия электронов и фотонов является, в частности, фактором, лимитирующим возможность использования твердотельных дозиметров в области малых доз ионизирующих излучений, где вклады от спонтанной эмиссии (СЭ) и от радиационно-индуцированных процессов в термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) или термостимулированную экзоэлектронную эмиссию (ТСЭЭ) становятся сопоставимыми. В элементах нелинейной и интегральной оптики надтермическая эмиссия может являться одним из факторов зарождения электронных лавин, ведущих к снижению порога оптической прочности диэлектрика и, следовательно, к повышению вероятности оптического пробоя в интенсивных оптических полях лазерного излучения.

Нелинейные кристаллы трибората лития LiB_3O_5 (пространственная группа $Pna2_1$, полоса прозрачности 159–3500 нм) являются перспективным материалом нелинейной и интегральной оптики вследствие удачного сочетания сравнительно высоких нелинейных характеристик и повышенного значения порога оптической прочности. В работах [4,5] нами выполнены первичные исследования точечных дефектов, люминесценции и термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах трибората лития после воздействия сравнительно больших доз ионизирующего излучения. Опыт изучения СЭ в других объектах (например, в BeO [1,2]) свидетельствует о том, что с ростом дозы ионизирующе-

го излучения происходит эффективное подавление СЭ. В этой связи достоверные экспериментальные данные по СЭ могут быть получены лишь для необлученных объектов или для объектов, облученных в области так называемых малых доз ионизирующего излучения. Точные границы этой области зависят не только от свойств образца, но и от его предыстории, условий эксперимента, вида ионизирующего излучения и т.п. Для каждого конкретного объекта требуется специальное исследование условий возникновения СЭ.

Целью настоящей работы явилось исследование термостимулированной эмиссии электронов и фотонов в кристаллах LiB_3O_5 модуляционным термоактивационным методом после воздействия "малыми дозами" различных видов ионизирующих излучений.

Объекты и методика

Монокристаллы трибората лития высокого оптического качества были выращены под руководством В.А. Маслова модифицированным раствор–расплавным методом с вытягиванием затравки в одно- и двухзонных печах в платиновых тиглях [6]. Основные кристаллографические характеристики полученных кристаллов находятся в хорошем согласии с данными [7,8]. Для исследования были подготовлены образцы в виде плоскопараллельных полированных пластинок с нормалью, перпендикулярной оси Z кристалла.

Исследование термостимулированной эмиссии электронов и фотонов в кристаллах LiB_3O_5 выполнено методом одновременного измерения ТСЭЭ и ТСЛ в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-6}$ Па) в режимах линейного или линейно-осциллирующего изменения температуры в области 77–600 К [9]. Особенностью линейно-осциллирующего режима изменения температуры является модуляция линейного закона нагрева образца отно-

сительно быстрыми осцилляциями температуры нагрев–охлаждение амплитудой до 10 К. Период одной осцилляции и средний прирост температуры между осцилляциями составили 100 с и 2.5 К соответственно. Средняя скорость нагрева при этом значительно ниже, чем для случая строго линейного нагрева. Модуляция закона изменения температуры образца осцилляциями температуры нагрев–охлаждение приводит к соответствующим осцилляциям люминесцентного и эмиссионного отклика, анализ которых позволяет получить количественную информацию о параметрах термостимулированных процессов. Основным определяемым параметром при этом является ”экспериментальная средняя энергия активации” $\langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N E_i \cdot I_i}{\sum_{i=1}^N I_i}, \quad (1)$$

где E_i и I_i — энергия активации и вклад i -го элементарного релаксационного процесса.

Вычисление $\langle E \rangle$ производится для каждой осцилляции температуры методом ”начальных приращений”

$$\langle E \rangle = -K_B \frac{d \ln(I)}{d(1/T)}, \quad (2)$$

где K_B — постоянная Больцмана, $I = I(T)$ — регистрируемая в эксперименте интенсивность экзоэмиссии (ВЭУ-6) или люминесценции (ФЭУ-106 в режиме счета фотонов).

Облучение кристаллов LiB_3O_5 осуществляли рентгеновским излучением трубки БСВ2 (25 кВ, 10 мА, медный антикатод) или электронной бомбардировкой (10 кэВ, 500 мкА) при различных температурах.

Результаты эксперимента

Результаты одновременного измерения ТСЛ и ТСЭЭ кристаллов LiB_3O_5 в режиме линейного нагрева со скоростью 10 К/мин после бомбардировки электронами при 77 К представлены на рис. 1. Из него следует, что ТСЛ сосредоточена главным образом в области 100–140 К, где высвечивается более половины запасенной светосуммы, и в пике при 210 К. Слабовыраженные участки (”плечи”) на кривой ТСЛ наблюдаются при 90–95, 150–180 и 230–300 К. Выше 350 К ТСЛ в LiB_3O_5 не зафиксирована.

Для ТСЭЭ выделение значительной доли запасенной экзоэмиссионной суммы (около половины) начинается также при 100 К, но охватывает более широкую по сравнению с ТСЛ температурную область 100–180 К и характеризуется отсутствием интенсивного пика при 210 К. На кривой ТСЭЭ присутствуют ”плечи” при 90–95, 180–230, 250–330 К. В высокотемпературной области картина ТСЭЭ существенно отличается от таковой для ТСЛ: на кривой ТСЭЭ обнаружены интенсивный пик при 551 К и хорошо заметное ”плечо” в области 400–480 К.

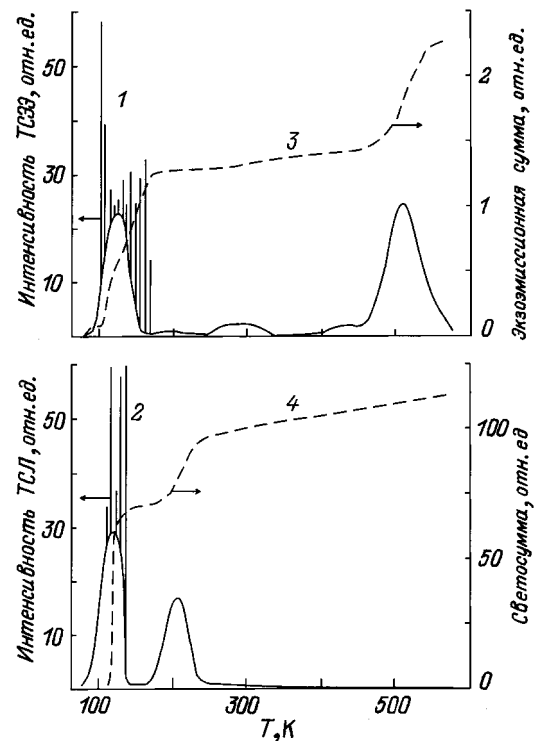


Рис. 1. ТСЭЭ (1), ТСЛ (2), экзоэмиссионная сумма (3) и светосумма (4) кристаллов LiB_3O_5 при линейном нагреве со скоростью 10 К/мин после электронной бомбардировки при 77 К.

Особо следует отметить проявление в LiB_3O_5 при нагреве после электронной бомбардировки так называемой спонтанной эмиссии — интенсивных коротких всплесков эмиссии электронов (100–180 К) и фотонов (100–140 К). Облучение рентгеновскими фотонами кристаллов LiB_3O_5 при 250 К позволило создать большую концентрацию центров захвата, термический распад которых обуславливает пики ТСЛ и ТСЭЭ в области 300–350 К (рис. 2), и получим сопоставимые значения интенсивностей ТСЛ и ТСЭЭ в этой области температур. Кривая ТСЭЭ при этом имеет пологий максимум около 330 К, а кривая ТСЛ представлена хорошо различимым пиком при 310 К.

Результаты одновременного измерения ТСЛ и ТСЭЭ кристаллов LiB_3O_5 в режиме линейно-осциллирующего изменения температуры после облучения рентгеновскими фотонами при 77 К представлены на рис. 3. Как следует из рис. 3, температурное положение этих всплесков во всем исследованном диапазоне коррелирует с осцилляциями температуры: нарастание температуры вызывает рост эмиссии электронов и фотонов, максимум эмиссии соответствует максимуму температуры осцилляции, спад температуры в ходе осцилляции вызывает соответствующий спад эмиссии. Иными словами, осцилляции температуры, люминесценции и эмиссии электронов строго симбатны.

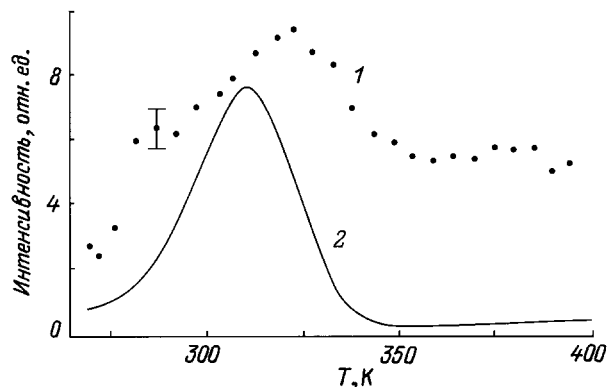


Рис. 2. ТСЭЭ (1) и ТСЛ (2) кристаллов LiB_3O_5 при линейном нагреве со скоростью 10 К/мин после облучения рентгеновскими фотонами при 250 К.

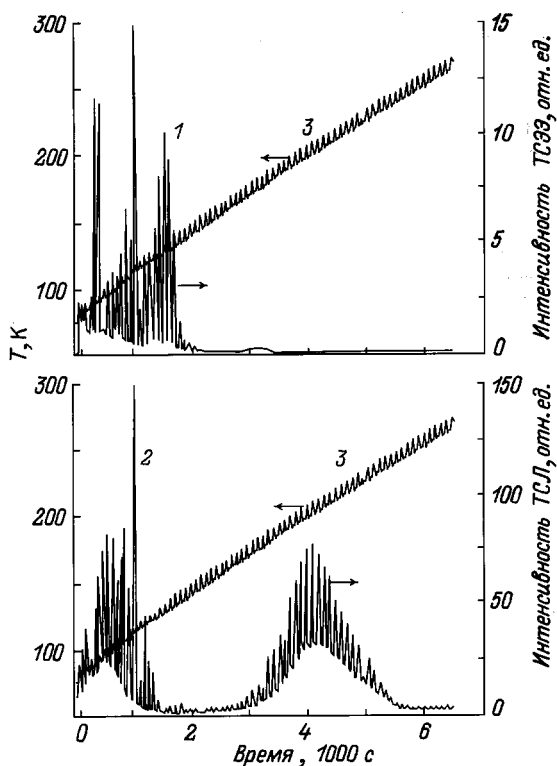


Рис. 3. Термостимулированная эмиссия электронов (1) и фотонов (2) кристаллов LiB_3O_5 при линейно-осциллирующем нагреве (3) после электронной бомбардировки при 77 К.

Из рис. 3 также следует, что огибающая люминесцентного отклика представлена двумя пиками при 95 и 200 К, на которые наложены осцилляции люминесценции, индуцированные соответствующими осцилляциями температуры. Эта огибающая может быть поставлена в соответствие температурным положениям максимумов ТСЛ на рис. 1. Экзоэлектронная эмиссия после рентгеновского облучения при 77 К (рис. 3) менее выражена — огибающая эмиссионного отклика представлена затухающей слабо структурированной кривой, на которую

наложены осцилляции эмиссии. В областях температур 100–120 (люминесценция) и 100–140 К (экзоэлектронная эмиссия) амплитуда откликов эмиссии электронов и фотонов изменяется случайным образом: на регулярный термостимулированный процесс накладывается интенсивная спонтанная эмиссия. Однако во всех случаях осцилляции люминесценции и экзоэмиссии симпатны осцилляциям температуры (рис. 3).

На рис. 4 представлены температурные зависимости средней энергии активации ТСЭЭ ($\langle E_E \rangle(T)$) и ТСЛ ($\langle E_L \rangle(T)$) кристаллов LiB_3O_5 , полученные для каждой температурной точки путем обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 3, методом "начальных приращений" (2). При температурах 77–100 К $\langle E_L \rangle(T) \approx 0.08 - 0.09$ эВ, при дальнейшем повышении температуры $\langle E_L \rangle(T)$ сначала возрастает до максимального значения $E_{\text{max}} \approx 0.39 - 0.40$ эВ (120–125 К), а затем спадает до уровня 0.10 эВ (140 К). Для ТСЭЭ наблюдается похожий пик на кривой $\langle E_E \rangle(T)$ ($E_{\text{max}} \approx 0.42$ эВ при 140 К). Численное значение средней энергии активации E_{max} является повышенным для данной области температур и не может быть объяснено в рамках простой модели термостимулированной делокализацией носителей заряда с центров захвата. Выше 140 К кривые $\langle E_E \rangle(T)$ и $\langle E_L \rangle(T)$ не имеют подобных особенностей. Значительный разброс значений $\langle E_E \rangle(T)$ при 140–280 К является следствием низкой интенсивности ТСЭЭ. Возрастание численных значений $\langle E_L \rangle(T)$ при 140–180 К определяется, согласно (1), ростом вклада носителей заряда, делокализующихся в этой области температур в

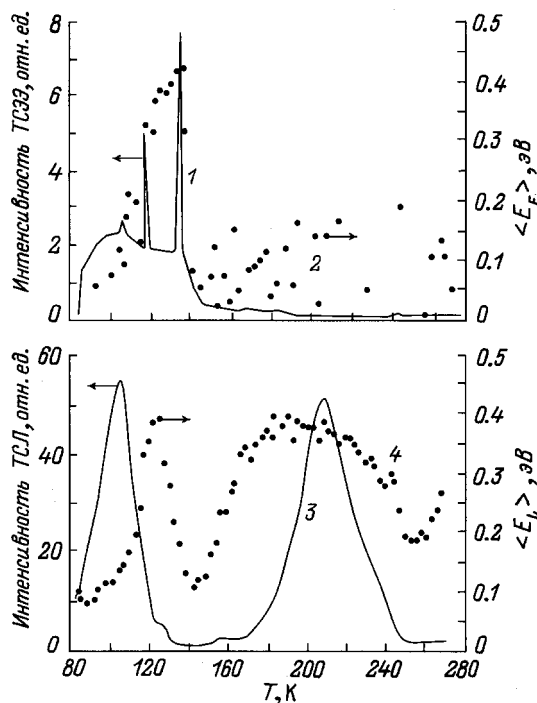


Рис. 4. Температурная зависимость средней энергии термической активации (2, 4) и интенсивности (1, 3) ТСЭЭ (1, 2) и ТСЛ (3, 4) кристаллов LiB_3O_5 при линейно-осциллирующем нагреве после облучения рентгеновскими фотонами при 77 К.

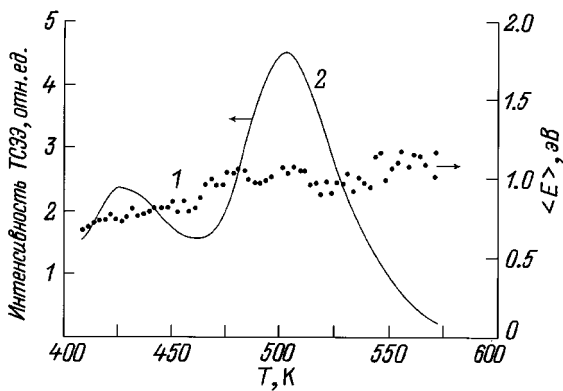


Рис. 5. Температурные зависимости средней энергии термической активации (1) и интенсивности (2) ТСЭЭ кристаллов LiB_3O_5 при линейно-осциллирующем нагреве после электронной бомбардировки при 300 К.

общий рекомбинационный процесс. В области пика ТСЛ (180–250 К) кривая $\langle E_L \rangle(T)$ отражает, по-видимому, температурную зависимость энергии термической активации рекомбинационного процесса.

Средние энергии активации ТСЭЭ при линейно-осциллирующем нагреве для области 400–600 К представлены на рис. 5. Обращают на себя внимание два достаточно интенсивных пика при 425 и 508 К с энергиями активации $\langle E \rangle(T)$ около 0.75 и 1.00 эВ соответственно. Эти пики ТСЭЭ (рис. 5) сопоставимы с таковыми для случая линейного нагрева (рис. 1) и не проявляются в ТСЛ. Экзоэмиссионный отклик при линейно-осциллирующем нагреве при 400–600 К также является симбатным осцилляциям температуры.

Обсуждение

В работах [2,3] для анализа различных проявлений спонтанной эмиссии нами была развита модель флуктуационной перестройки (ФП). В рамках этой модели под ФП понимаются различные термостимулированные физические процессы (ионные процессы, адсорбция и т.п.), которые оказывают влияние на делокализацию, миграцию и релаксацию электронных возбуждений. Особенно, наблюдаемые в LiB_3O_5 при 100–140 К (повышенное значение средней энергии активации, повышенный неизотермический отклик эмиссии электронов и фотонов, совпадающий по фазе с осцилляцией температуры), качественно совпадают с таковыми, найденными в [2,3] для ФП, понижающей потенциальный барьер центров захвата. В то же время упомянутые особенности в кинетике термостимулированных процессов не могут быть приписаны только лишь к поверхностным процессам (например, адсорбционным явлениям, электрическому разряду через адсорбированные на поверхности кристалла молекулы остаточной атмосферы и т.п.). В самом деле, спонтанная эмиссия при 100–140 К проявляется как в ТСЛ, так и в ТСЭЭ; из рис. 1 видно, что в

этой области реализуется около половины парциальных экзо- и светосумм, температурная зависимость которых коррелирует с отжигом парамагнитных V^{2+} -центров и термообесцвечиванием в полосе 306 нм [4]. В работе [10] на основании кластерных квантово-химических расчетов нами была выдвинута модель V^{2+} -центра в кристалле LiB_3O_5 в виде междоузельного иона бора, захватившего при облучении электрон. Результаты расчета [10] свидетельствуют, что в решетке LiB_3O_5 может существовать несколько междоузельных позиций иона бора почти эквивалентных по маделунговскому потенциалу и энергетическому положению локального уровня добавочного электрона. Подобное распределение центров захвата V^{2+} по энергиям может быть одной из причин того, что температурные зависимости отжига парамагнитных V^{2+} -центров, термообесцвечивания в полосе 306 нм и накопления экзо- и светосумм (рис. 1) не являются элементарными кривыми. Кроме того, результаты работы [11] свидетельствуют, что термостимулированные процессы в LiB_3O_5 в области температур 100–180 К сопровождаются релаксацией радиационно-индуцированного электрического заряда. Данный термостимулированный процесс может обуславливать существенное изменение локального электрического поля и вполне подходит на роль предполагаемого флуктуационного процесса, понижающего величину потенциального барьера центров захвата.

Пик ТСЛ при 210 К, приписанный нами ранее термическому распаду дырочных O^- -центров захвата [4], характеризуется плавным спадом величины $\langle E \rangle(T)$ от 0.40 ($T = 180$ К) до 0.29 эВ ($T = 240$ К) и не проявляется в ТСЭЭ (рис. 4). Может быть названо несколько предполагаемых причин такого поведения $\langle E \rangle(T)$. Во-первых, в температурной области данного пика ТСЛ начинается термическое тушение собственной люминесценции LiB_3O_5 , которая возбуждается как фотонами с энергией, превышающей E_g , так и в рекомбинационных процессах (например, ТСЛ) [4]. Согласно теории термостимулированных процессов в конденсированном состоянии вещества [12], уменьшение выхода рекомбинационной люминесценции в области термостимулированной делокализации носителей заряда приводит к кажущемуся уменьшению наблюдаемой средней энергии термической активации. Во-вторых, в работе [13] нами было показано, что пик ТСЛ в кристаллах LiB_3O_5 в области температур 180–240 К представляет собой суперпозицию по крайней мере двух элементарных перекрывающихся пиков. Контур и температурное положение данного пика ТСЛ определяются взаимным положением и соотношением интенсивностей его элементарных составляющих. Значение средней энергии термической активации $\langle E \rangle(T)$, согласно (1), определяется не только энергиями активации элементарных составляющих, но и соотношением их интенсивностей. В этой связи температурная зависимость $\langle E \rangle(T)$ в области 180–240 К (рис. 4) может отражать изменение вкладов элементарных процессов с ростом температуры. В обоих случаях особенности термоактивационного рекомбинационного процесса в области тем-

ператур 180–240 К в кристаллах LiB_3O_5 не могут быть связаны с какими-либо проявлениями надтермической эмиссии электронов и фотонов.

Заключение

Таким образом, впервые обнаружена и исследована термостимулированная экзоэмиссия электронов в кристаллах трибората лития. Проведено одновременное измерение и сопоставление термостимулированной эмиссии электронов и фотонов в LiB_3O_5 после различных радиационных воздействий.

Обнаружены два новых центра захвата, термический отжиг которых (450, 515 К) сопровождается эмиссией электронов. При этих температурах люминесценция кристалла термически потушена, что может быть причиной отсутствия проявления данных центров в ТСЛ.

Экспериментальные результаты дают основания обсуждать наличие в кристаллах LiB_3O_5 флуктуационной перестройки с понижением потенциального барьера в области температур 100–140 К, предположительно связанной с термостимулированной релаксацией радиационно-индуцированного заряда.

Выявлена существенная зависимость количественных параметров термостимулированных релаксационных процессов от вида, энергии и дозы ионизирующего излучения.

Авторы признательны В.С. Кортову за поддержку, А.Ю. Кузнецову и А.Е. Монахову за помощь и участие в работе, В.А. Маслову за предоставление кристаллов LiB_3O_5 .

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. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 6. С. 64–75.
- [4] Ogorodnikov I.N., Kuznetsov A.Yu., Kruzhalov A.V., Maslov V.A. // Radiation Measurements. 1995. Vol. 24. N 4. P. 423–426.
- [5] Kuznetsov A.Yu., Ivanov V.Yu., Ogorodnikov I.N. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A). 1995. Vol. 359. P. 339–341.
- [6] Maslov V.A., Olkhovaya L.A., Osiko V.V., Shcherbakov E.A. // ICCG-10. X Intern. Conf. on Crystal Growth. San Diego (California), 1992. P. 11.
- [7] König H., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. Vol. 439. P. 71–79.
- [8] Радаев С.Ф., Генкина Е.А., Ломонов В.А. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 6. С. 1419–1426.
- [9] Кирпа В.И., Кузьминых А.С., Попов В.В. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1983. С. 33–38.
- [10] Кузнецов А.Ю., Соболев А.Б., Огородников И.Н., Кружалов А.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 2. С. 3530–3536.

- [11] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др. // ПЖТФ. 1993. Т. 19. № 11. С. 1–5.
- [12] Chen R., Kirsh Y. Analysis of Thermally stimulated processes. Oxford: Pergamon Press, 1981. 360 p.
- [13] Огородников И.Н., Кузнецов А.Ю., Поротников А.В. // ПЖТФ. 1994. Т. 20. № 13. С. 66–71.