

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РСФСР

Уральский ордена Трудового Красного Знамени политехнический  
институт им.С.М.Кирова

№ 7704-В87

УДК 537.227:535.  
377

И.Н.Огородников

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ  
ЯВЛЕНИЯ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ

Свердловск, 1987

Оксид бериллия кристаллизуется в структуре типа вюрцита, пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$  и относится к классу линейных пьезоэлектриков [1]. Характерным свойством  $BeO$  является наличие спонтанных термостимулированных сцинтилляций (ТСС) как в монокристаллах [2], так и в керамических образцах [3]. Существуют различные предположения о природе спонтанных ТСС. В керамическом  $BeO$  это явление связывают с дипольно-релаксационной поляризацией примесных ионов [4]. В монокристаллах природу спонтанного свечения связывают с наличием фазовых переходов происходящих без нарушения симметрии [5] и с наличием пьезоэлектрического поля [6]. Авторы [7] наблюдали спонтанные ТСС возбужденных монокристаллов  $BeO$ , выращенных Масловым В.А. раствор-расплавным методом [8] в вольфрамате лития и вольфрамате натрия, в диапазоне температур 100–180 К, при скорости линейного нагрева  $0,1 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$  и в диапазоне температур 300–380 К, при охлаждении со скоростью  $(5\pm 19) \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ . По идентичности спектров спонтанных ТСС со спектрами свечения молекулярного азота был сделан вывод [7] о возможной обусловленности ТСС газовым разрядом (под действием пьезоэлектрического поля кристалла) в молекулярном азоте, адсорбированном поверхностью кристалла. Пьезоэлектрическое поле генерируется вдоль полярной оси кристалла  $BeO$  при нагреве либо при охлаждении, вследствие возникновения температурных градиентов вдоль оси  $\vec{C}$ .

В этой связи представляет интерес оценка величины пьезоэлектрического поля в зависимости от условий эксперимента и определение границ преимущественного действия газоразрядного механизма возникновения спонтанных ТСС.

### Пироэлектрический эффект

Пироэлектрический эффект представляет собой поляризацию полярных диэлектриков и заключается в том, что элементарная ячейка кристалла приобретает электрический дипольный момент в отсутствие внешних электрических и магнитных полей. Дипольный момент единицы объема кристалла называется вектором спонтанной поляризации  $\vec{P}_s$ . Появление дипольного момента обусловлено несовпадением центров тяжести положительных и отрицательных зарядов структурных компонентов ячейки.

Величина напряжения пироэлектрического поля при  $\Delta T = 1\text{К}$  для  $ZnO$  и триглицинсульфата размером  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  равна  $0,75 \text{ кВ}$  и  $10 \text{ кВ}$  соответственно при энергии поля  $10^{-7}$  и  $10^{-4}$  Дж [9]. В качестве меры пироэлектрической активности вводят пироэлектрический коэффициент  $\gamma^\sigma$  (свободная пироэлектрическая константа):

$$\gamma^\sigma = \frac{d\vec{P}_s}{dT}$$

Вследствие термического расширения и пьезоэлектрического эффекта наблюдается вторичный пироэффект

$$\gamma_k^\sigma = \gamma_k^\epsilon + a_i c_{ij} d_{kj}$$

где  $\gamma_k^\epsilon$  - пироконстанта при постоянном напряжении (первичный пироэффект),  $a_i$  - коэффициент термического расширения;

$c_{ij}$  - тензор упругости;  $d_{kj}$  - пьезоэлектрический тензор;

$k$  - направление полярной оси.

Для гексагональной сингонии можно записать [9]:

$$\gamma^\sigma = \gamma^\epsilon + a_\perp [d_{31}(C_{12} + 2C_{11}) + 2d_{33}C_{13}] + a_\parallel [C_{33} \cdot d_{33}];$$

В работе [10] для температур 77-298 К найдено, что

$$\gamma_k^\varepsilon = -3,4 \cdot 10^{-8} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \text{ для кристаллов } \text{BeO}.$$

В работе [11] приведены компоненты тензора упругости для  $\text{BeO}$ :

$$C_{11} = 46,06; C_{12} = 12,65; C_{13} = 8,848; C_{33} = 49,16;$$

( $10^8 \text{ Н м}^{-2}$ ). Остерман [12] приводит значения пьезоэлектрических

коэффициентов для кристаллов  $\text{BeO}$ :  $d_{33} = +0,24 \cdot 10^{-12}$ ,

$d_{31} = -0,12 \cdot 10^{-12} \text{ Кл Н}^{-1}$ . Температурная зависимость коэффициен-

та термического расширения приведена в [13]. Литературные дан-

ные позволяют оценить величину пироэлектрического коэффициента.

#### Методика расчета

Пусть образец имеет форму бесконечного диска толщиной  $x_0$

На рис. I представлен профиль этого диска. Плоскость  $x=0$

нагревают по линейному закону вида

$$T = T(x=0, t) = T_0 + \beta t \quad (1)$$

где  $t$  - время, прошедшее с начала нагрева;

$T_0$  - начальная температура образца;

$\beta$  - скорость линейного нагрева.

Пренебрегая краевыми эффектами найдем температуру в точке  $x$ ,

при температуре в точке  $x=0$  равной  $T$ , пользуясь представле-

ниями [14]

$$T(x, T) = T_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_A^\infty e^{-z^2} dz \cdot \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} (T - T_0) + \frac{x^2 \beta}{\chi \sqrt{\pi}} \right) - \sqrt{\frac{x^2 \beta (T - T_0)}{\pi \chi}} \cdot \exp(-A^2), \quad (2)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{x^2 \beta}{4 \chi (T - T_0)}};$$

Пользуясь тем, что интеграл в (2) можно представить через интеграл Пуассона перепишем (2) в виде

$$T(x, T) = T_0 + \frac{2(T - T_0)}{\sqrt{\pi}} \left[ \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^A e^{-z^2} dz \right) (1 + 2A^2) - A e^{-A^2} \right] \quad (3)$$

Распределение температуры по профилю кристалла  $BeO$  приведено на рис. 1. Разность температур между плоскостью  $x = 0$  и слоем от  $x$  до  $x + dx$  найдем из (3)

$$\begin{aligned} \Delta T &= T(0, T) - T(x, T) = \\ &= (T - T_0) \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^A \exp(-z^2) dz \right) (1 + 2A^2) - A \exp(-A^2) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 2 приведена зависимость  $\Delta T$  от текущей температуры  $T$  при линейном нагреве с несколькими различными  $\beta$ . Толщина кристалла  $BeO$  составляла 1 мм.

Если полярная ось кристалла  $\vec{C}$  направлена вдоль оси  $x$ , то наличие растущего градиента температур индуцирует пироэлектрическое поле напряженностью  $E$  [7]

$$E = \frac{\gamma^\sigma}{k \cdot \epsilon_0} \cdot \Delta T, \quad (5)$$

где  $\gamma^\sigma$  - характеризует суммарный пироэффект при температуре  $T$ ;  $k = 4\pi\epsilon_0$ .

Выразив из (5)  $\Delta T$  и используя (4) построим функцию  $F(x_0, T)$

$$F(x_0, T) = (T - T_0) \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^A \exp(-z^2) dz \right) (1 + 2A^2) - A \exp(-A^2) \right] \right\} - \frac{E k \epsilon_0}{\gamma^\sigma} \quad (6)$$

Решая трансцендентное уравнение

$$F(x_0, T) = 0, \quad (7)$$

можно найти зависимость критической температуры  $T$  от толщины образца  $x_0$ . В дальнейшем эту температуру будем обозначать  $T_p$ . Физический смысл  $T_p$ : при линейном нагреве  $T = T_0 + \beta t$

со скоростью  $\beta$  в момент времени  $t = (T_p - T_0)/\beta$  пирозлектрическое поле достигает величины  $E$ .

### Результаты расчета и обсуждение

Трансцендентное уравнение (7) решается численным методом на ЭВМ. При расчете были приняты следующие значения параметров  $T_0 = 80$  К;  $K = 91,8$  [1];  $E = 10^6$  В м<sup>-1</sup> [7];  $\chi = 1.088$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. Параметр  $\chi$  определяется из соотношения  $\chi = \lambda V_m / C_p$ , где  $\lambda = 3,5$  Вт. см<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [1] коэффициент теплопроводности;  $V_m = 8.3$  см<sup>3</sup>. моль<sup>-1</sup> [1] молярный объем;  $C_p = 26,7$  Дж. моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> [13] теплоемкость (для  $T = 300$  К).

На рис.3 приведены результаты расчета: зависимость  $T_p$  от толщины кристалла  $\delta_0$  для различных скоростей линейного нагрева. Это позволяет провести границы преимущественного действия газоразрядного механизма, который может иметь место при температурах выше  $T_p$ . В низкотемпературном диапазоне возникновение спонтанных ТСС по указанному механизму представляется маловероятным. Кроме того, следует учитывать, что генерация пирополя идет вдоль полярной оси, поэтому для пластинок  $BeO$  вырезанных параллельно оси  $\vec{C}$ , при хорошем равномерном контакте с кристаллодержателем газоразрядный механизм не должен работать. Температурные градиенты могут оказывать влияние не только на спонтанные ТСС но и на другие термостимулированные явления, например: экзоэмиссию, термостимулированную люминесценцию. Однако из рис.2 следует, что при скорости линейного нагрева  $0,3$  К с<sup>-1</sup> в диапазоне температур  $80-500$  К величина градиента не превышает  $1,5$  К мм<sup>-1</sup>, что значительно меньше градиентов в других кристал-

лах [14].

Автор считает своим долгом выразить благодарность Кружалову А.В. за постановку задачи и полезные обсуждения.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Беляев Р.А. Окись бериллия.- М.: Атомиздат, 1980.- 221 с.
2. Кружалов А.В., Мазуренко В.Г., Шульгин Б.В. О природе "ложной" люминесценции ТЛ-дозиметров на основе оксида бериллия // Тез.докл. IV Всесоюзн.симпоз.по люмин.приемникам и преобразоват.рентген.излучения.- Иркутск: изд.Иркут.ГУ, 1982.- С.90.
3. Gammage R.V., Cheska J.S. Operational difficulties with ceramic BeO TLD // Proc. 5th Int. Confer. Lumin. Dosimetry. - San Paulo, 1977.-P.68-74.
4. Muccilo R., Black A.R. Thermoelectret properties of BeO // J. Nuclear Mater. - 1976.- V.61, №1. - P.66.70.
5. Аномальная теплоемкость BeO /Данилов С.В., Кружалов А.В., Мазуренко В.Г. и др.//ФТТ. 1980.- Т.22, №10.- С.3169-3171.
6. Выращивание монокристаллов оксида бериллия и их физико-химические свойства /Маслов В.А., Кружалов А.В., Гиниятулин К.Н. и др.//Химия твердого тела:Межвуз.сб.-Свердловск:изд. УПИ.- 1980.-С.99-105.
7. Thermally induced Optical scintillations from single crystals of unirradiated lithium-doped beryllium oxide /Cooke D.W., Lianos D., Gavathas E., Alexander C.Jr., Shul'gin B.V., Jahan M.S. // Ferroelectrics. -1984.- V. 59, №3-4.- P.187-195.
8. Условия выращивания, строение и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов BeO /Маслов В.А., Рылов Г.М., Мазуренко В.Г. и др.//Тез.докл.УІ Междунар.конф.по росту кристаллов - Москва: изд. ИК АН СССР, 1980.- Т.3.- С.268.



9. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пирозлектрические преобразователи. - М.: Сов. радио, 1979. - 177 с.
10. Поведение полярных кристаллов при низких температурах / Дрождин С.Н., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. и др. // Изв. АН СССР, сер. физич. - 1975. - Т. 39, № 5. - С. 990-994.
11. *Cline C.F., Dunegan H.L., Henderson G.W. Elastic Constant of Hexagonal BeO, ZnS and CdSe // J. Appl. Phys. - 1967. - V. 38, № 4. - P. 1944-1948.*
12. *Austerman S.B., Berlincourt D.A., Krueger H.H. A. Polar properties of BeO single crystals // J. Appl. Phys. - 1963. - V. 34, № 2. - P. 339-341.*
13. Мазуренко В.Г., Кружалов А.В., Шульгин Б.В. Динамика решетки оксида бериллия // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. - Рига: изд. Латв. ГУ, 1981. - С. 47-56.
14. *Chvoj Z. Some remarks on the analysis of the thermoluminescence glow curve // Czechosl. J. Phys. - 1977. - V. B27, № 8. - P. 957-958.*

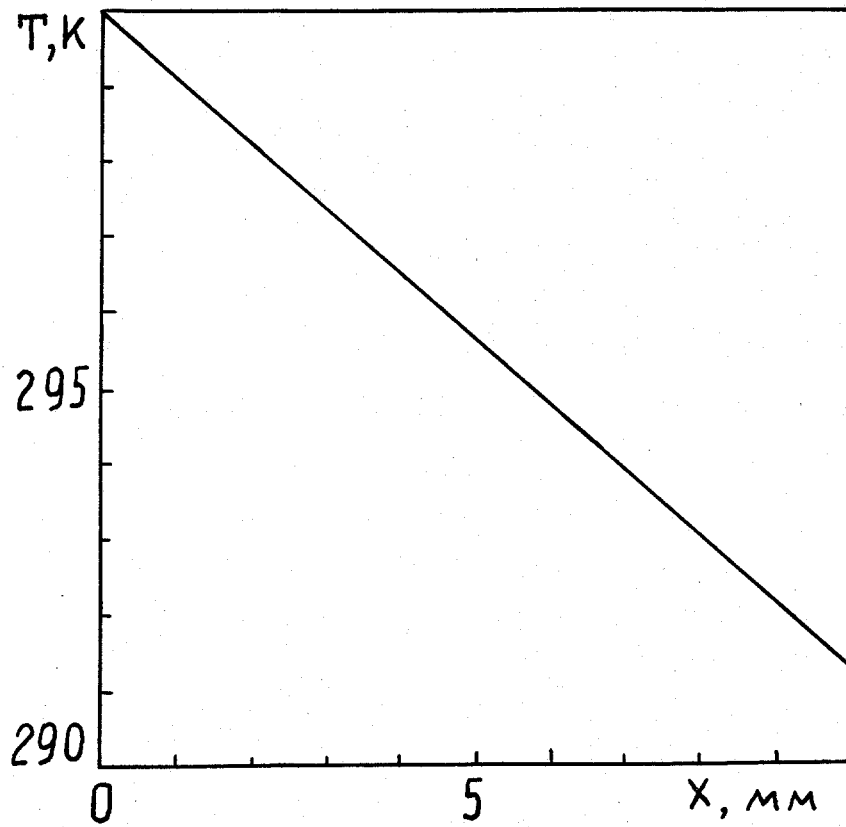


Рис. I. Распределение температуры по профилю образца  $BeO$  :

$$\beta = 0,3 \text{ K c}^{-1}$$

$$T_0 = 80 \text{ K}$$

$$T = 300 \text{ K.}$$

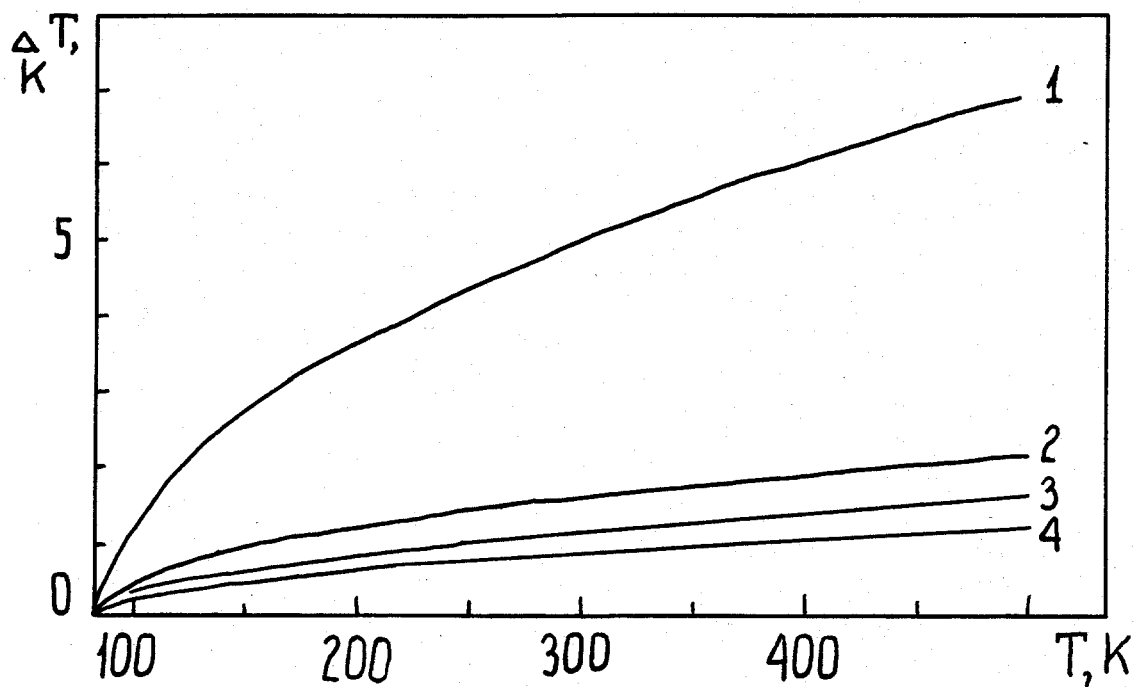


Рис.2. Разность температур между гранями кристалла  $\text{BeO}$  толщиной 1 мм для различных скоростей нагрева,  $\text{K c}^{-1}$  :

- 1 - 10.0
- 2 - 1.0
- 3.- 0.5
- 4 - 0.3

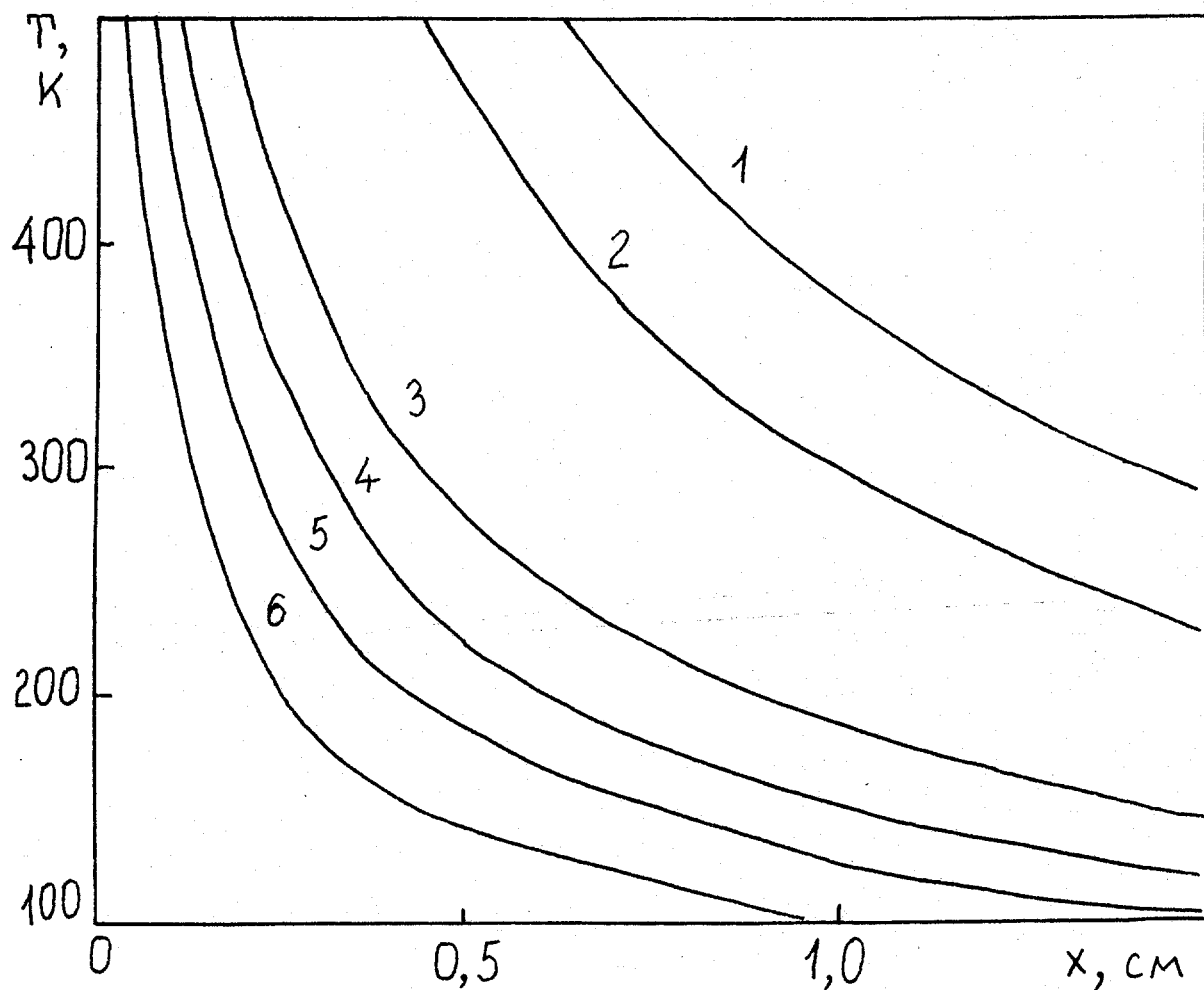


Рис. 3. Температурные границы преимущественного возникновения спонтанных ТСС за счет газоразрядного механизма для различных скоростей линейного нагрева,  $K\ c^{-1}$ : 0,01 (1), 0,02 (2), 0,10 (3), 0,20 (4), 0,40 (5), 1,00 (6).

Печатается в соответствии с решением Ученого Совета  
физико-технического факультета Уральского политехничес-  
кого института им. С.М.Кирова от 04 мая 1987 г.

В печать 19.X.87

Тир. 1

Цена 1 руб. 30 коп. Зак. 32792

---

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ  
Люберцы, Октябрьский пр., 403