

УДК 548.0 : 535.373.3

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОЙ САМОАКТИВАЦИИ И ГАШЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ КАТОДОЛЮМИНОФОРАХ

Никитин В. В., Комолова Л. Ф., Рау Э. И.

Предложены механизмы явлений активации (образование дефектов при распаде электронных возбуждений) и гашения катодолюминесценции (концентрационное тушение люминесценции дефектов) в щелочно-галогидных кристаллах. Показано, что оба явления могут быть использованы для записи и хранения информации, а также для визуализации микрообъемов диссипации энергии облучающего пучка электронов.

При облучении материалов остросфокусированным зондом с энергией в единицы и десятки килоэлектронвольт диссипация энергии пучка происходит в весьма малых объемах, поэтому плотность энергии, рассеиваемой тормозящей средой, составляет заметную величину, что оказывает существенное влияние на физические свойства облучаемой мишени. При этом возможны такие явления, как радиационная самоактивация, гашение катодолюминесценции (КЛ) и остаточная долговременная память.

В настоящей работе рассматриваются некоторые закономерности эффекта локальной активации и гашения КЛ на химически чистых щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК). Выбор ЩГК для изучения этого явления определялся рядом причин: во-первых, физические свойства этих кристаллов и их структурных дефектов хорошо изучены [1-3]; во-вторых, механизм распада электронных возбуждений на структурные дефекты в них доведен до экспериментально обоснованной теоретической модели [4-5]; в-третьих, ЩГК являются хорошими модельными объектами для изучения рекомбинационных процессов, протекающих в твердых телах.

Результаты, полученные на ЩГК, были обобщены для кристаллов CdS и антрацена. Это показывает, что первичные процессы, приводящие к необратимому изменению интенсивности КЛ в этих кристаллах, имеют единую природу с ЩГК. Обсуждается одно из возможных применений явления долговременной памяти.

Методика эксперимента

Изучение кинетики процессов активации и гашения, а также спектральные измерения КЛ-излучения проводились на стандартном РЭМ САМЕВАХ-MBX-1 в режиме КЛ при ускоряющих напряжениях 10—30 кВ и токах зонда 2—20 нА, спектральное разрешение монохроматора не хуже $\Delta\lambda/\lambda=0.04$. Изучение кинетики выхода продуктов радиолиза проводилось на автоматизированном Оже/ЭСХА спектрометре РН1-551 при ускоряющем напряжении $U_p=3\div 5$ кВ и плотности тока $j_p=(5-12)\cdot 10^{-2}$ А·см⁻² и при модулирующем напряжении 3 В. Во избежание зарядки на поверхность кристаллов наносилась термическим испарением в вакууме пленка Al толщиной $d\sim 0.05\div 0.08$ мкм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Локальная активация и гашение КЛ. На многих материалах, обладающих «оптической памятью» и применяемых в качестве активных регистрирующих сред в голографических системах — NaCl, KCl, LiF, KBr, NaF, KJ, а также на кристаллах CdS и антрацена в РЭМ нами наблюдался

эффект радиационной активации и гашения КЛ. Он проявлялся в необратимом изменении выхода КЛ под действием электронного облучения. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности КЛ от поглощенной дозы. Для них характерны два участка: на первом происходит сравнительно быстрое увеличение интенсивности КЛ — активация, второй участок характеризует более медленный процесс гашения.

Начальный участок кривой не объясняется процессами разгорания люминофора, связанными с захватом неравновесных носителей на уровни локальных центров [6], поскольку на всех перечисленных образцах наблюдался эффект КЛ-памяти. Он проявлялся либо в необратимом повышении квантового выхода КЛ из предварительно облученных областей, либо в тушении КЛ-излучения на микроучастках с большой поглощенной дозой (рис. 2). Если облучение проводится в точке, то через определенное время в центре активированной (светлой) области зарождается темная. За счет радиального распределения плотности первичных электронов в пучке в этой точке быстрее набирается критическая доза для инверсии очувствления — гашение.

Записанная электронным зондом информация, подобная приведенной на

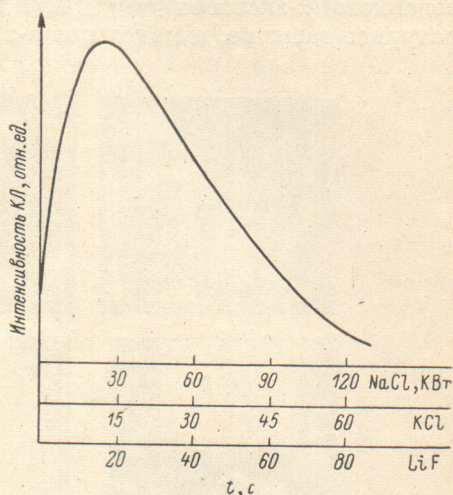


Рис. 1. Универсальная кривая активации — гашения КЛ для различных кристаллов:
 $U_p = 20$ кВ, $I_p = 20$ нА.

рис. 2, может храниться при комнатной температуре в течение длительного времени. Следовательно, данное явление может быть использовано как для записи и хранения информации, так и для предварительного очувствления КЛ мишеней.

Эффект КЛ-памяти был известен и наблюдался на следующих материалах: KCl [7], MgO [8], спиропиране [9], GaN-Zn [10], антрацене [11], CdS [11, 12], а также на ряде других веществ [13–15]. Однако в силу ряда причин большинство авторов наблюдало либо активацию, либо только гашение. Наши эксперименты показали, что локальная активация и гашение КЛ являются характерной особенностью широкого круга химически чистых кристаллов. Кристаллы антрацена являются исключением из общего правила, поскольку под действием электронного облучения в них возникают только центры тушения [16, 17] (рис. 2).

Механизм долговременной КЛ-памяти. Для установления механизма наблюдаемого явления необходимо выяснить природу необратимых процессов, протекающих в химически чистых кристаллах под действием электронной бомбардировки, и установить влияние этих процессов на интенсивность КЛ.

Зависимость интенсивности Оже-линий основных компонентов кристалла LiF на поверхности алюминиевой пленки, нанесенной на кристалл, от поглощенной дозы представлена на рис. 3. Остальные кристаллы демонстрируют подобное поведение при электронном облучении. При наличии тонкой Al-пленки электронно-стимулированного распыления поверхности ЩГК не происходило [18, 19]. Вариация плотности тока электронного пучка в широком диапазоне приводит к достаточно быстрому накоплению продуктов радиолиза ЩГК на поверхности пленки, причем основным компонентом их являются атомы щелочного металла Li (рис. 3). Следовательно, наиболее вероятные изменения, происходящие в ЩГК при электронном облучении, — это процессы генерации и стабилизации радиационных дефектов, которые являются центрами свечения в ЩГК [6, 20].

В спектрах КЛ химически чистых ШГК, активированных электронным облучением, при комнатной температуре наблюдались две полосы (рис. 4, табл. 1). Спектральный состав излучения KCl и KBr в процессе активации и гашения не меняется, происходит лишь увеличение интенсивности обеих полос при активации и уменьшение — в процессе гашения. Для кристалла LiF характерно изменение спектрального состава излучения при гашении (рис. 4): процесс гашения сопровождается уменьшением интенсивности полос I и II и разгоранием полосы III (табл. 1, рис. 4). Из сопоставления литературных данных по люминесценции ШГК и полученных результатов для KCl и KBr следует, что наиболее вероятной причиной излучения в полосе I является туннельная рекомбинация в $\{V_K-F\}$ -парах ^[21], поскольку излучение локализованного π -экситона ^[22, 23] при комнатной температуре испытывает температурное гашение, а максимум α -люминесценции ^[23-25] не совпадает с макси-

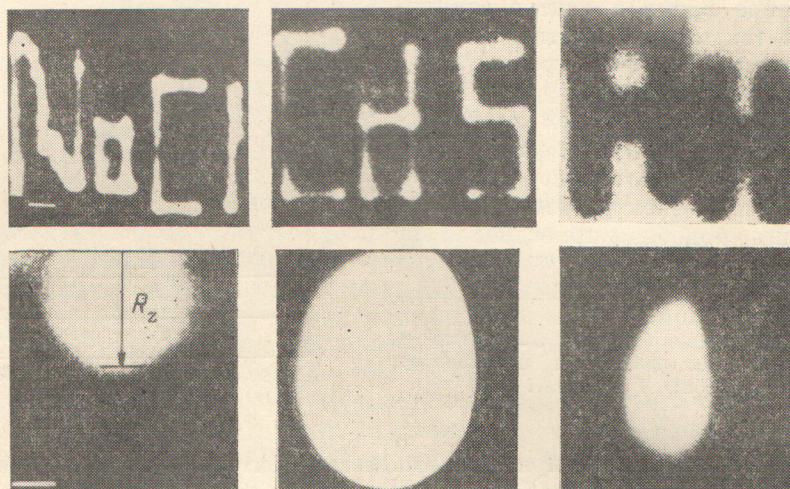


Рис. 2. Верхний ряд снимков — примеры КЛ-памяти на кристаллах: NaCl, CdS и антрацене (масштабная метка — 10 мкм). Нижний ряд снимков — визуализация области взаимодействия электронного пучка с кристаллом NaCl при $U_p=10$ и 25 кВ и с антраценом при $U_p=20$ кВ (масштабная метка — 2 мкм).

мумом излучения в полосе I (смещен в длинноволновую часть спектра). По-видимому, в данном случае мы наблюдаем излучение продуктов распада дырочных центров типа V_2 , V_4 .

Известно, что при высокой температуре и дозе облучения стабилизация подвижных H -центров происходит в форме квазимолекул X_3^- ^[28, 29]. Расчет электронных состояний в молекулах X_3^- ^[30] показал, что первое возбужденное состояние описывается потенциальной кривой без минимума. Следовательно, электронные переходы с излучением в этой полосе отсутствуют, а переход в возбужденное состояние приводит к диссоциации молекулы X_3^- . Элементарным продуктом диссоциации X_3^- -центров в широком интервале температур являются V_K -центры ^[31, 32], которые при комнатной температуре активно диффундируют к F -центрам, что приводит к туннельной рекомбинации в $\{V_K-F\}$ -парах с испусканием кванта света. Возникающие в результате радиационного разрушения элементарные дефекты активно мигрируют к местам стока или стабилизируются за счет образования сложных ассоциативных дефектов, что будет приводить к частичному восстановлению молекулярных ионов X_3^- . Процессы рекомбинационного разрушения молекулярных ионов и последующая агрегация подвижных продуктов распада должны приводить к генерации дефектов в катионной подрешетке ^[33, 34]. Как следует из наших измерений, дефекты типа Me_i^+ стабилизируются преимущественно на поверхности (рис. 3), следовательно, в объеме кристалла должно происходить накопление стабилизированных катионных вакансий.

[Установить природу излучения в полосе II трудно, так как форма обеих полос (и в большей степени полосы II) искажена за счет поглощения на F -центрах (рис. 4, кривая $\kappa(\lambda)$), поэтому вторую полосу разумно связать со свечением квазимолекулярного иона O_2^- , который возникает в ЩГК в результате радиолитического распада кислородсодержащих примесей [35, 36]. Для люминесценции молекулярного иона O_2^- характерно наличие колебательной структуры, однако разрешения монохроматора недостаточно для наблюдения тонкой структуры спектра. По данным о положении и интенсивности главных вибронных максимумов из [37], нами построены огибающие. Полученные положения максимумов суммарной линии для KCl и KBr оказались достаточно близки к линии II (табл. 1). Следовательно, предварительная экспозиция электронным зондом приводит к накоплению на облученных участках кристаллов KCl, KBr электронов и дырок, локализованных на радиационных дефектах (F , V_2 , V_4).

Локальная интенсивность КЛ-излучения в полосе I для кристаллов KCl, KBr равна: $I_{\text{КЛ}} = \beta n_F n_{V_K}$. Предварительно облученные участки отличаются

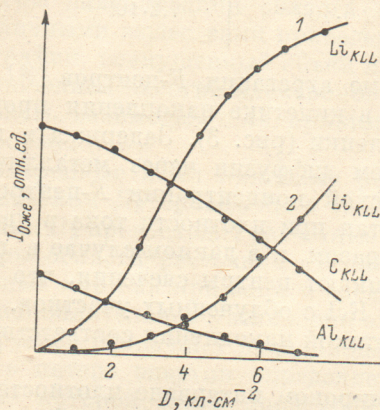


Рис. 3. Дозовая зависимость выхода продуктов радиолитического распада LiF на поверхность Al-пленки.

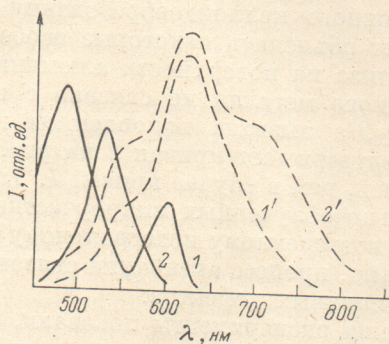


Рис. 4. Спектры КЛ ЩГК, активированных электронным зондом: для KCl (кривая 1 и 2) и LiF (кривые 1' и 2'); 1 и 1' — $I_{\text{КЛ}}(\lambda)$, 2 — $\kappa(\lambda)$; 2' — $I(\lambda)$ в режиме гашения.

от необлученных повышенной концентрацией обеих компонент. Так, для генерации V_K -центров на участках, активированных электронным зондом, будет два канала: прямой — за счет захвата и релаксации дырок, созданных зондом, и непрямой, обусловленный радиационной диссоциацией дырочных центров X_3^- [31, 32]. Концентрация F -центров на облученных участках будет больше, чем на необлученных. Образование центров свечения в форме молекулярных ионов O_2^- также способствует повышению интегрального выхода КЛ.

Интерпретация спектральных КЛ измерений и процессов активации и гашения на LiF затруднена, так как в настоящее время достаточно хорошо изучены процессы агрегации и физические свойства лишь электронных центров окраски в этих кристаллах [26, 27, 38], чего нельзя сказать о дырочных центрах. О природе излучения в полосе I литературных данных не имеется, полосы II и III близки к излучению F_3^+ - и F_3 -центров (табл. 1). Стабильность F_3^+ -центра в процессе активации и последующая его перезарядка при гашении могут быть связаны с наличием примесных ионов противоположного знака, стабилизирующих ионизованное состояние центра такого типа за счет образования дипольного комплекса [39]. Облучение приводит к радиационному распаду комплексов и превращению $F_3^+ \rightarrow F_3$. Другое возможное объяснение наблюдаемого явления заключается в том, что процесс накопления электронных центров сопровождается их интенсивной коагуляцией. По мере увеличения степени агрегации электронных центров будет происходить смещение плотности занятых электронных состояний к дну зоны проводимости, что приведет к сдвигу химического потенциала, и вначале к частичной, а затем и к полной перезарядке F_3^+ -центров. Такое объяснение не противоречит физической модели ра-

Таблица 1
Спектральный состав КЛ-излучения ШГК,
активированных электронным облучением при комнатной
температуре, и соответствующих центров,
а также значения критической дозы

Полоса излучения	Положение максимума спектральной полосы, эВ		
	KCl	KBr	LiF
I	2.56 (484 нм)	2.42 (512 нм)	2.03 (610 нм)
II	2.06 (600 нм)	1.99 (625 нм)	2.32 (534 нм)
III			1.76 (706 нм)
{V _K -F}	2.48 [21]	2.25 [22]	
O ₂ ⁻	1.98 [35, 36]	1.92 [35, 39]	
F ₃ ⁺			2.34 [26, 27]
F ₃			1.74 [26, 27]
D ₀ , рад	5·10 ¹²	2.6·10 ¹³	7.2·10 ¹²

радиационного коллоидообразования по схеме агрегации F -центров [40] и позволяет объяснить некоторые особенности в кинетике накопления продуктов радиолиза на поверхности алюминиевой пленки (рис. 3). Задержка в выходе щелочного металла не связана с процессом диффузии через металлическую пленку, а вызвана накоплением критической концентрации F -центров [40], что подтверждает кривая 2 на рис. 3, снятая при плотности тока в два раза большей, чем в случае кривой 1. Таким образом, и в данном случае в предварительно облученных микроучастках возникают центры свечения, что приводит к повышенному интегральному выходу КЛ с облученных участков. Следовательно, процесс активации связан с кинетикой накопления соответствующих радиационных дефектов.

Наши эксперименты показали, что в широком интервале плотностей тока инверсия процесса активации—гашения наступает при одной и той же характерной дозе облучения D_0 (табл. 1) [10], что указывает на концентрационный характер гашения. Для полного описания кинетических кривых (рис. 1) необходимо знать кинетику накопления соответствующих радиационных дефектов и кинетику концентрационного гашения, что является предметом нашего дальнейшего исследования.

На кристаллах CdS кинетика процесса активации и гашения имеет аналогичный характер. Измерения методом Оже-спектроскопии и здесь обнаружили выход продуктов радиолиза на поверхность алюминиевой пленки. Данные факты позволяют предположить, что первичным актом процесса активации на кристаллах CdS является также образование радиационных дефектов.

Визуализация области взаимодействия электронного зонда с твердым телом. Как было установлено выше, активация КЛ происходит в результате накопления радиационных дефектов, возникающих при распаде электронных возбуждений. Следовательно, локальное распределение центров свечения будет пропорционально числу электронно-дырочных пар. Тогда это распределение должно хорошо описываться «диффузионной» моделью [41]. Эффект долговременной КЛ-памяти представляет довольно простой и надежный способ «увидеть» микрообъем, возбуждаемый электронным пучком в кристалле.

Одной из важнейших величин является функция потерь энергии первичных электронов. Для пространственного двумерного представления данной величины разработан ряд экспериментальных методов [42–44], но эти способы визуализации пригодны лишь для узкого класса объектов и достаточно трудоемки. Нами предлагается более оперативная методика визуализации объема, возбужденного электронным облучением. Суть метода состоит в следующем: на поверхности кристалла «записывается» след при сканировании электронным зондом РЭМ достаточной интенсивности вдоль линии, и локально облученные участки «помнят» воздействие электронной бомбардировки. Далее кристалл раскалывается в плоскости ZY , перпендикулярной следу записи, и вновь

Таблица 2

Линейные размеры области, активированной электронным облучением

	Кристалл					
	NaCl			Антрацен		
	ускоряющее напряжение, кВ					
	10	15	20	10	15	20
R_Z , мкм	5.4	6.7	8.6	2.7	4.8	7.5
R_T , мкм	1.67	3.29	5.33	2.22	4.37	7.09
$L_{э\phi}=R_Z-R_T$, мкм	3.73	3.41	3.27	0.48	0.45	0.41

исследуется в РЭМ, но уже в плоскости ZY . Если кристалл трудно расколоть вдоль определенной плоскости, то можно создать след вблизи края кристалла. Примеры визуализации области взаимодействия электронов разной энергии с различными веществами приведены на рис. 2 внизу. Как показывают микрофотографии, возмущенный объем имеет характерную квазисферическую форму; с увеличением энергии электронов центр сферы смещается в глубь кристалла, и область взаимодействия принимает вытянутую вдоль направления облучения форму.

Измеренные нами линейные размеры области взаимодействия электронов с кристаллом R_Z приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что полученные значения R_Z превосходят расчетные $R_T = 2.76 \cdot 10^{-2} A E_p^{1.67} / Z^{0.88} \rho$ [45], поскольку размеры области рассеяния увеличиваются вследствие диффузии электронно-дырочных пар как при записи следа, так и при его считывании в РЭМ. Кроме того, дополнительное увеличение активированной области может быть связано с диффузией первичных радиационных дефектов. Пусть в первом приближении область потерь энергии определяет область генерации электронно-дырочных пар, из которой затем происходит их изотропная диффузия. В результате образуется радиационно нарушенная область, из которой затем будет происходить миграция элементарных радиационных дефектов; поэтому $R'_Z = R_T + L_{эф}$, где $L_{эф}$ — диффузионный параметр, учитывающий диффузию неравновесных носителей заряда и радиационных дефектов. Тогда величина $R'_Z - R_T$ не должна зависеть от ускоряющего напряжения и будет определяться лишь свойствами исследуемого образца. Проведенные нами измерения величины $L_{эф}$ при различных энергиях первичных электронов показали, что с точностью не хуже 5 % она остается постоянной (табл. 2) для данного образца. Полученные результаты еще раз подтверждают радиационное происхождение эффекта активации КЛ и связанного с ним эффекта КЛ-памяти.

Авторы выражают благодарность В. А. Чубаренко за помощь в экспериментах.

Литература

- [1] Вертхейм Г., Хаусман А., Зандер В. Электронная структура точечных дефектов. М., 1977.
- [2] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочногалогенидных кристаллов. Рига, 1979.
- [3] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., 1978, т. 2.
- [4] Луцик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. — УФН, 1977, т. 122.
- [5] Hersh H. V. — J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, p. 144.
- [6] Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., 1964.
- [7] Pooley D. — J. Phys., 1968, ser. 2, N 1, p. 323—332.
- [8] Ballesteros C. — Sol. St. Commun., 1982, v. 43, N 10, p. 739.
- [9] Hirshberg J. — New Sci., 1960, v. 7, N 185, p. 1423.
- [10] Сапарин Г. В., Обыден С. К., Четверикова И. Ф., Чукичев М. В., Попов С. И. — Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, 1983, № 3, с. 54.
- [11] Перов А. П., Рау Э. И., Спивак Г. В., Чубаренко В. А. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т. 47, № 6, с. 1119.
- [12] Гаплевская С. П. — ФТП, 1982, т. 16, № 1, с. 98.
- [13] Kelly J. — In: Adv. in Elect. a. Elect. Phys., 1977, v. 43, p. 43, AP.

- [14] Эффекты памяти и фотопроводимости в неоднородных полупроводниках. Киев, 1974.
- [15] Рау Э. И., Савин Д. О., Спивак Г. В. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, с. 306.
- [16] Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970.
- [17] Хан-Магомедов Ш. Д. — В кн.: Люминесценция и нелинейная оптика. М., 1972, т. 5, с. 236.
- [18] Вавилов В. С., Кив А. Е., Ниязова О. Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М., 1981, с. 361.
- [19] Цаль Н. А. — Зарубежная электронная техника, 1979, № 3, с. 3.
- [20] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966.
- [21] Grabovski V., Vitols J. — J. Luminesc., 1979, v. 20, p. 337.
- [22] Лущик И. Б., Куусман И. А. — УФН, 1977, т. 120, в. 3, с. 504.
- [23] Ikezawa M. — Sci. Rep. Res. Instrum., Tohoku Un., ser. 1, 1969, v. 52, p. 129.
- [24] Onaka R., Fujita J., Fukuda A. — J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, suppl. 2, p. 263.
- [25] Timusk F. J. — J. Phys. Chem. Sol., 1965, v. 26, p. 849.
- [26] Nahum J. — Phys. Rev., 1967, v. 158, p. 814.
- [27] Bosi L., Bussolati L., Cova S. — Phys. St. Sol. (b), 1972, v. 50, p. 311.
- [28] Лущик Ч. Б. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1972, т. 39, с. 81.
- [29] Эланго М. А. — Тр. ИФА АН ЭССР, 1975, т. 43, с. 63.
- [30] Tasker P. W. — Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 511.
- [31] Белова Н. С. — Автореф. канд. дис. Кемерово, 1976.
- [32] Нурахметов Т. Н. — Автореф. канд. дис. Алма-Ата—Тарту, 1977.
- [33] Вайсбурд Д. И., Матлис С. Б. — Изв. вузов. Физика, 1977, № 1, с. 135.
- [34] Saidoh M. — J. Phys. Chem. Sol., 1973, v. 34, p. 1165.
- [35] Парфианович И. А., Лобанов Б. Д., Хулугуров В. М. — Изв. вузов. Физика, 1978, № 4, с. 81.
- [36] Sonder W. L. — Physica, 1962, v. 169, p. 353.
- [37] Roffe J. — J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1664.
- [38] Лобанов Б. Д., Смольская Л. П., Непомнящих А. И., Георгиевская Л. М. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, № 6, с. 1312.
- [39] Хулугуров В. М. — Автореф. канд. дис. Иркутск, 1979.
- [40] Готлиб В. И., Кристаксон П. Ж., Шварц К. К., Экманис Ю. А. — В кн.: Радиационная физика. Рига, 1973, в. VII, с. 143.
- [41] Tomlin S. V. — Proc. Phys. Soc., 1963, v. 82, p. 465.
- [42] Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Пер. англ. / Под ред. В. И. Петрова. М., 1984.
- [43] Everhart T. E., Hoff P. H. — J. Appl. Phys., 1971, v. 42, N 13, p. 5837.
- [44] Von Grun A. E. — Zs. Naturforsch., 1957, B 12a, N 2, S. 89.
- [45] Rossin G. E., Norton J. F. — In: Scanning Electron Microscopy. IITRI, Chicago, 1976, v. 1, p. 9.

Поступило в Редакцию 7 июня 1985 г.