ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

ЛОКАЛЬНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов

Санкт-Петербург
2010

Оглавление:

Введение 3
Механизмы катодолюминесценции 3
Переходы зона-зона 3
Переходы с участием уровней внутри запрещённой зоны 4
Внутрицентровые переходы 4
Катодолюминесценция как метод исследования 5
Послойный анализ 7
Стационарный режим и временное разрешение КЛ 9
Стационарное возбуждение 11
Временной анализ 11
Используемое оборудование 13
Контрольные вопросы 13

Введение

Катодолюминесценция (КЛ) – это люминесценция, возникающая при возбуждении твердого тела электронным пучком. К катодолюминесценции относят кванты электромагнитного излучения, которые лежат в ультрафиолетовом, видимом или инфракрасном диапазоне.

Механизмы катодолюминесценции

Взаимодействие электронного пучка с образцом приводит к появлению возбуждённых электронных состояний. В результате релаксации возбужденного состояния происходит генерация фотона. При излучении фотона электронная система переходит из возбужденного (неравновесного) состояния в основное состояние. В некоторых случаях переход основное состояние может происходить через промежуточные уровни и возможно ступенчатое излучение.

По природе возбужденного и основного состояния системы при излучении можно выделить три основных типа катодолюминесценции:

- КЛ переходов зона–зона
- КЛ переходов с участием уровней внутри запрещённой зоны
- КЛ внутрицентровых переходов

Переходы зона-зона

Излучение возникает в результате рекомбинации неравновесных носителей валентной зоны и зоны проводимости. Рекомбинация может происходить с участием экситонных состояний (Рис. 1, a). Энергия излучаемых фотонов определяется шириной запрещённой зоны.

Поскольку возможны дрейф и диффузия носителей, область генерации КЛ будет больше области взаимодействия электронного пучка с образцом. Катодолюминесценция, обусловленная переходами зона-зона, заметно зависит от температуры образца: при уменьшении температуры происходит уменьшение полуширины линии; проявляется тонкая структура полос, которая оказывается "замазанной" при комнатной температуре из-за тепловых колебаний.

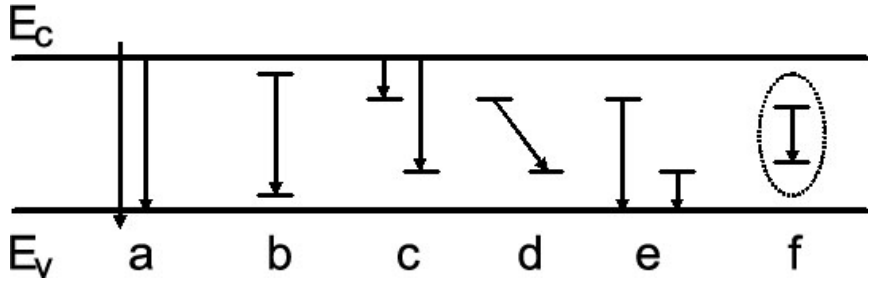

Рис. 1 Возможные переходы при катодолюминесценции
a – переход зона-зона; b, c, d, e – переходы с участием уровней внутри запрещенной зоны; f – внутрицентровые переходы.

Переходы с участием уровней внутри запрещённой зоны

Излучение может возникать в результате трёх видов переходов:

- зона проводимости – примесный уровень (Рис. 1, c);
- переход между двумя примесными уровнями (Рис. 1, b, d);
- примесный уровень – валентная зона (Рис. 1, e).

Поскольку заселённость примесных уровней зависит от температуры, интенсивность КЛ может заметно меняться при разных температурах образца.

Как правило, полосы, связанные с уровнями дефектов в запрещенной зоне, имеют большую полуширину. К примеру, если полуширина перехода зона-зона при комнатной температуре составляет ~ 50-100 мэВ, то полуширина "дефектной" полосы – 400-500 мэВ. Уширение "дефектных" полос связано, в первую очередь, с тем, что дефекты в кристалле разбросаны хаотично. Поэтому различное кристаллическое поле, окружающее дефекты, действует как возмущение и приводит к уширению спектральных полосы.

Внутрицентровые переходы

Излучение возникает в результате перехода между электронными уровнями внутри одного и того же излучающего центра (дефекта, примеси, активатора) (Рис. 1, f). Характер КЛ при переходе внутри излучающего центра зависит от электронной структуры (т.е. свойств этого дефекта) и от матрицы (вещества), в котором он находится. В ряде случаев влияние матрицы оказывается незначительным.

Рассмотрим, для примера, редкоземельные ионы, внедрённые как примесь в диэлектрик. Внутрицентровые переходы таких ионов

представляют собой набор характеристических линий, спектральное положение которых мало отличается от спектрального положения линий свободных редкоземельных ионов (например, в ионизированных парах). Это нехарактерный случай для твёрдого тела. Происходит это явление в связи с тем, что у редкоземельных элементов существуют незавершённые электронные оболочки, которые экранируются более “высокими” оболочками. Полуширина полос внутрицентровых переходов в редкоземельных кристаллах не превышает, обычно, 5-10 мэВ.

Катодолюминесценция как метод исследования

Катодолюминесценция как метод исследования различных объектов выступает в одном ряду с другими спектроскопическими методами, такими как фотолюминесценция, поглощение. Метод КЛ обладает обширной областью применения и имеет рад преимуществ по сравнению с традиционными оптическими методами.

Перечислим некоторые важные особенности катодолюминесценции.

Метод является локальным. Электронный пучок можно фокусировать до малых размеров – десятки и сотни нанометров. При таких условиях разрешение метода определяется, латеральным размером области генерации катодолюминесценции, а не диаметром электронного пучка и составляет ~ 1 мкм.

Метод позволяет исследовать зонную структуру широкозонных материалов. Для фотовозбуждения некоторых переходов в широкозонных материалах (например, алмаз) требуется вакуумный ультрафиолет (6 эВ и выше), что является технически сложной задачей (необходимо использовать специальные вакуумные спектрометры). Но в КЛ даже если энергия электронов не превышает 1 кэВ, она все равно на два порядка больше ширины запрещенной зоны любого твердотельного объекта.

Возможность визуального исследования. Наблюдая КЛ в широком (расфокусированном) электронном пучке, можно визуализировать пространственное распределение дефектов, фаз и т.д. (Рис. 2).

Высокая чувствительность. Даже небольшая концентрация дефектов или люминесцирующей примеси дает вклад в КЛ спектр (Рис. 2б).

Возможность изменения плотности энергии возбуждения на несколько порядков позволяет исследовать нелинейные эффекты (например, насыщение интенсивности КЛ).

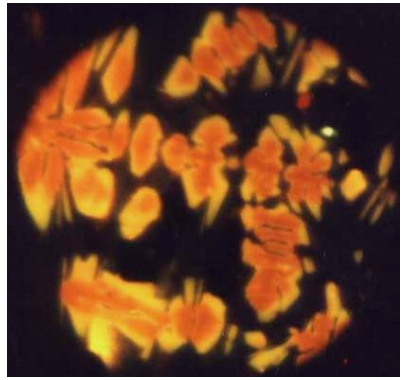

Рис. 2. а. Керамика на основе сапфира Al_2O_3 и граната $Y_3Al_5O_{12}$, легированная Ce, Cr. Оранжевый цвет соответствует фазе граната, темные участки – фазе сапфира.

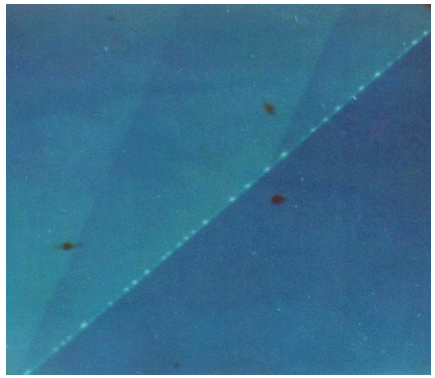

Рис. 2. б. Гранат $Y_3Al_5O_{12}$ с неравномерным распределением Nd: светлая область – 10^{-4}% вес.; темная область – 10^{-5}% вес.

Возможность исследовать свойства объёкта на разной глубине. При изменении энергии электронов (ускоряющего напряжения) изменяется глубина их проникновения в образец. В случае изучения многослойных структур варьирование энергии электронного пучка позволяет изучать особенности люминесценции слоев, расположенных на разной глубине, а также транспорт носителей заряда

Возможность исследования приповерхностных состояний.

Возможность эффективного возбуждения непрямых зон.

Невозможность селективного возбуждения. При возбуждении электронным пучком возбуждаются все возможные переходы.

Нагрев образца. Для образцов с низкой теплопроводностью нагрев может быть существенным (тысячи градусов). Для полупроводниковых материалов при типичных режимах работы нагрев несущественен (10°C - 15°C).

Возможность деградации образца вследствие нагрева или разрыва связей электронами пучка. Такие эффекты проявляются при

экстремальных условиях возбуждения (очень высокий ток пучка) или в органических материалах. Для подавляющего большинства материалов при типичных режимах работы этот эффект не наблюдается.

Необходимость подготовки образца в случае, если образец плохо проводит ток. Необходимо нанести на образец токопроводящую плёнку (например, напылить слой углерода) для снятия заряда.

Послойный анализ

Одной из важнейших особенностей метода локальной катодолюминесценции по сравнению с фотолюминесценцией является возможность послойного исследования люминесцентных свойств образцов, в том числе многослойных структур. Для исследования спектров с различной глубины необходимо знать, на какой глубине происходит генерация сигнала КЛ.

Область генерации катодолюминесценции определяется областью торможения электронов первичного электронного пучка, диффузионной длиной образовавшихся электронно-дырочных пар. В свою очередь область торможения электронов зависит от энергии первичного электронного пучка, состава и плотности исследуемого образца. Потери энергии электронов можно оценить, используя метод Монте-Карло. В качестве примера на Рис. 3 приведены кривые распределения потерь энергии электронов первичного ручка в нитриде галлия. Как видно из рисунка, глубина проникновения электронов при уменьшении энергии от 5 кэВ до 1 кэВ уменьшается от 100 нм до 20 нм. При энергиях 30 кэВ глубина проникновения электронов составляет 3 мкм. Можно считать, что область торможения электронов первичного пучка соответствует области генерации электронно-дырочных пар. В полупроводнике эти пары могут диффундировать на расстояния соответствующие диффузионной длине носителей заряда для данного материала или структуры. Для материалов с малой длиной диффузии (в которых, например, очень высока плотность дефектов) можно считать, что область торможения электронов первичного пучка соответствует области генерации катодолюминесценции.

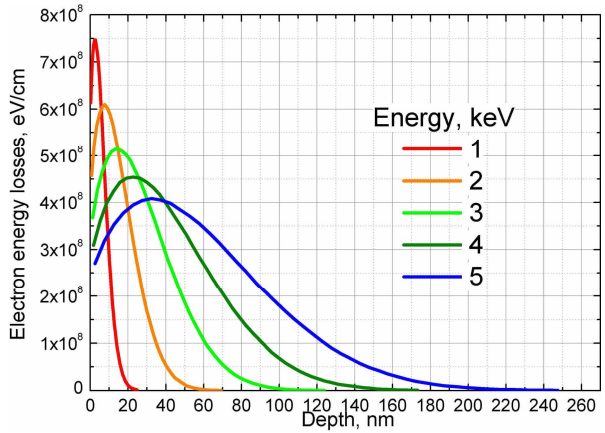

Рис. 3. Распределение потерь энергии электронов по глубине в GaN для различны энергий электронного пучка.

Оценить транспортные свойства структуры, в частности длину диффузии в материале можно на основании зависимости интенсивности полос катодолюминесценции от энергии электронного пучка. В качестве примера на Рис. 4 представлено распределение потерь энергии электронов первичного электронного пучка в многослойной структуре. При энергии электронов 10 кэВ на спектрах КЛ присутствует полоса, связанная с излучением верхнего слоя А. По мере увеличения энергии электронного пучка в спектрах появляются полосы, связанные с более глубокими слоями В и С. Следует отметить, что сравнение расчетной глубины генерации электронно-дырочных пар и области генерации катодолюминесценции (т.е. наличия пиков, связанных с определенным слоем) дает возможность определить, есть ли диффузия носителей заряда в структуре.

Диффузионная длина характеризует транспортные свойства структуры. Ясно, что, например, в случае плохого качества интерфейса между слоями А и В полоса КЛ от слоя В появится при более высоких энергиях пучка, и/или ее интенсивность будет ниже. Аналогичная зависимость интенсивности КЛ полос от энергии будет наблюдаться при невысоком качестве слоя (т.е. большом количестве дефектов, приводящих к безызлучательной рекомбинации носителей заряда) – диффузионная длина носителей заряда будет меньше.

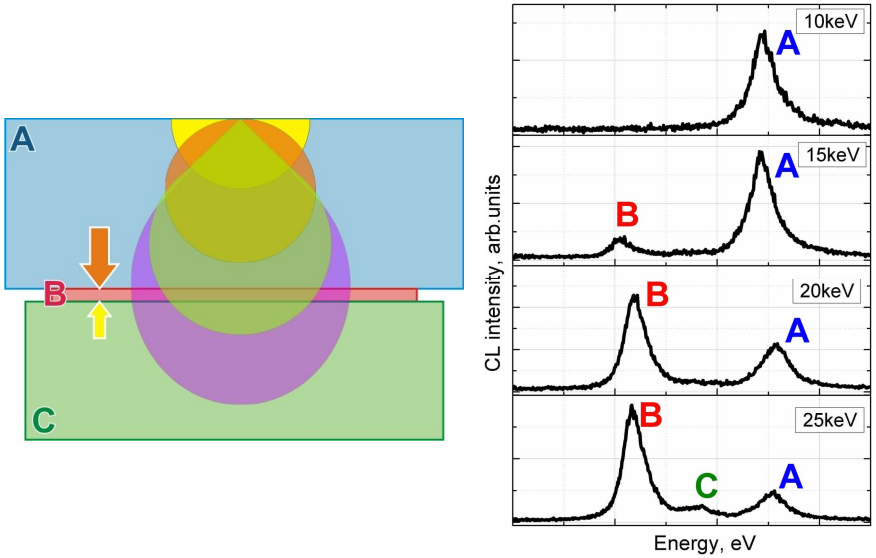

Рис. 4. Схема многослойной гетероструктуры и спектры катодолюминесценции, полученные с различной глубины. На схеме полусферами схематично обозначены области торможения электронов первичного пучка при четырех различных значениях энергии. Стрелками указано направление диффузии носителей заряда в структуре.

Стационарный режим и временное разрешение КЛ

Рассмотрим особенности двух режимов КЛ на примере простейшей физической модели – двухуровневой системы, в которой центры люминесценции не взаимодействуют друг с другом (Рис. 5).

Время спонтанного излучения (перехода из возбуждённого состояния в невозбуждённое) обозначим $\tau_{ИЗЛ}$, тогда скорость спонтанного перехода $\tau_{ИЗЛ}^{-1}$. Время спонтанного безызлучательного перехода обозначим как $\tau_{БЕЗЫЗЛ}$, скорость – $\tau_{БЕЗЫЗЛ}^{-1}$. Тогда суммарная скорость перехода из возбуждённого состояния в невозбуждённое будет равна $p_{10} = \tau^{-1} = \tau_{ИЗЛ}^{-1} + \tau_{БЕЗЫЗЛ}^{-1}$, где τ – результирующее время перехода.

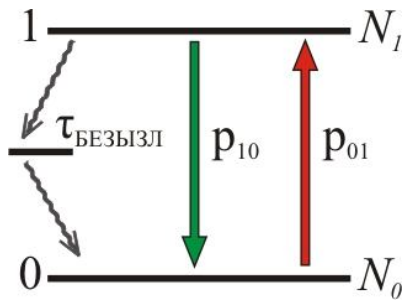

Рис. 5. Схема двухуровневой системы невзаимодействующих центров люминесценции.

Электронный пучок имеет ток J и ускоряющее напряжение U. Обозначим через S сечение области взаимодействия, V – объем области взаимодействия. Концентрацию всех излучающих центров обозначим как n; невозбуждённых центров – n_0, а возбуждённых – n_1. Тогда количество всех излучающих центров равно $N = Vn$. Будем обозначать N_1 количество возбуждённых центров, а N_0 – количество невозбуждённых центров.

Величина, называемая сечением взаимодействия σ, определяет отношение числа взаимодействий с центром в единицу времени при воздействии на него потоком частиц к плотности потока.

$\sigma = \dfrac{dN}{j}$, где j – плотность потока, dN – скорость взаимодействия.

Тогда скорость возбуждения одного центра:

$$dN = \sigma \cdot j = \sigma \cdot \frac{J}{eS}$$

Чтобы получить скорость возбуждения всех центров в, необходимо это выражение помножить на количество центров. Поскольку возбуждённые центры не взаимодействуют, то учитывать нужно только невозбуждённые центры.

Обозначим скорость перехода центров в возбуждённое состояние как p_{01}:

$$p_{01} = dN \cdot N_0 = \frac{\sigma}{e} \cdot \frac{JN_0}{S}$$

Скорость излучения выражается следующим образом:

$$p_{10} = \tau^{-1} \cdot N_1$$

Стационарное возбуждение

При стационарном возбуждении количество возбуждаемых в единицу времени центров равно количеству релаксирующих:

$$p_{01} = p_{01}$$

$$\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} JN_0 = \tau^{-1} \cdot N_1$$

Поскольку $N_0 + N_1 = N$

$$\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} JN - \frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} JN_1 = \tau^{-1} \cdot N_1$$

$$N_1 = \frac{\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} JN}{\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} J + \tau^{-1}}$$

Обозначив $\frac{\sigma}{e} \cdot \frac{1}{S} = L$, получим формулу:

$$N_1 = \frac{LJN}{LJ + \tau^{-1}} \qquad (1)$$

Величину L в дальнейшем будем называть эффективностью катодолюминесценции.

Интенсивность катодолюминесценции в таком случае описывается выражением $I_{полн} = \tau_{изл}^{-1} \cdot N_1$.

Временной анализ

Кроме исследования образца в стационарном режиме (при непрерывном облучении электронным пучком), изучение КЛ свойств возможно при импульсном облучении образца. В таком режиме возможно проведение временного анализа – получения зависимостей интенсивности катодолюминесценции от времени при прекращении возбуждения (отклонения электронного пучка) и начале возбуждения (приходе электронного пучка на образец). Это позволяет изучать временные характеристики излучательных переходов. При таком эксперименте пучок отклоняется на заданный временной интервал. Накопление интенсивности КЛ полосы происходит как при облучении образца, так и при отклонении (Рис. 6).

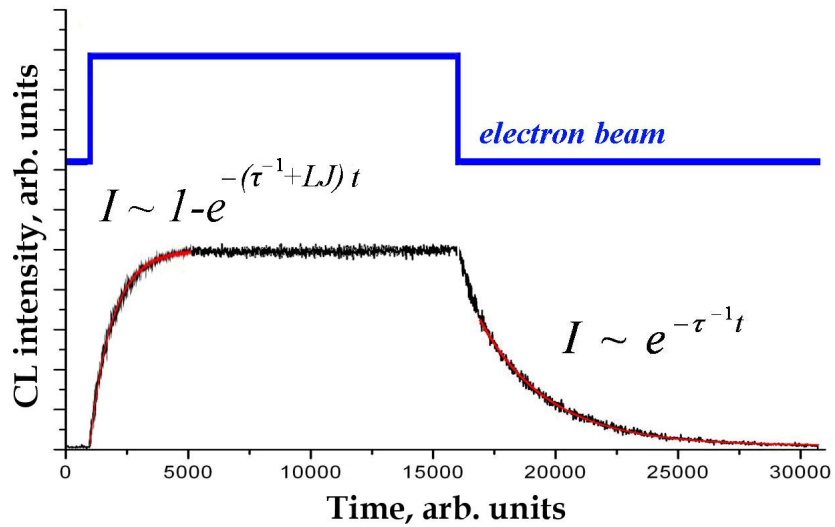

Рис. 6. Схема эксперимента для измерения временных характеристик катодолюминесценции (импульсное облучение образца электронным пучком).

При прекращении возбуждения (отклонении электронного пучка) зависимость интенсивности от времени будет описываться решением уравнения:

$$\frac{dN_1}{dt} = -p_{10} = -N_1 \tau^{-1}$$

В качестве начального условия выступает заселенность уровня в стационарном случае (1):

$$I \sim \frac{LJN_0}{LJ + \tau^{-1}} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Разгорание интенсивности излучения от времени при "попадании" пучка на образец описывается решением уравнения:

$$\frac{dN_1}{dt} = p_{01} - p_{10} = LJN_0 - N_1 \tau^{-1} = LJ(N - N_1) - N_1 \tau^{-1}$$

При этом в начальный момент времени возбужденных состояний нет.

$$I \sim \frac{LJN_0\tau}{LJ+\tau^{-1}}\left[1-\exp\left(-t\cdot(LJ+\tau^{-1}\right)\right]$$

Из этого следует, что из динамики затухания можно определить время τ, а из анализа времени разгорания – эффективность катодолюминесценции L (Рис. 6).

Используемое оборудование

Эксперименты проводятся на установке, основой для которой служит электронная колонна рентгеноспектрального микроанализатора "CAMEBAX" (производство фирмы "Cameca"). К колонне подсоединяется оптический спектрометр (Рис.7), подключенный к блоку управления и автоматизации.

Наиболее используемым способом получения спектров катодолюминесценции является стационарный режим. В этом режиме образец непрерывно облучается электронным пучком. Сканирование спектра осуществляется за счет поворота дифракционной решетки на заданное число шагов, после чего производится считывание сигнала с ФЭУ в режиме счета фотонов. Программно можно задавать диапазон сканирования, шаг сканирования (максимальное количество шагов 26 000 для спектрального диапазона 280-850 нм) и экспозицию (время считывания числа импульсов).

Контрольные вопросы

1. Что такое катодолюминесценция?
2. С какими физическими процессами может быть связана катодолюминесценция?
3. В каких материалах можно наблюдать катодолюминесценцию?
4. Каковы размеры области генерации катодолюминесценции? От чего они зависят? Можно ли их изменять в эксперименте?
5. Какие принципиальные различия между фотолюминесценцией и катодолюминесценцией?
6. Какие значения параметров электронного пучка (ускоряющее напряжение, ток) обычно используются для исследования образца методом локальной катодолюминесценции? Что дает изменение этих параметров?
7. Как происходит получение спектра катодолюминесценции?
8. Является ли этот экспериментальный метод разрушающим?

9. Необходима ли предварительная пробоподготовка образцов для изучения их методом катодолюминесценции?

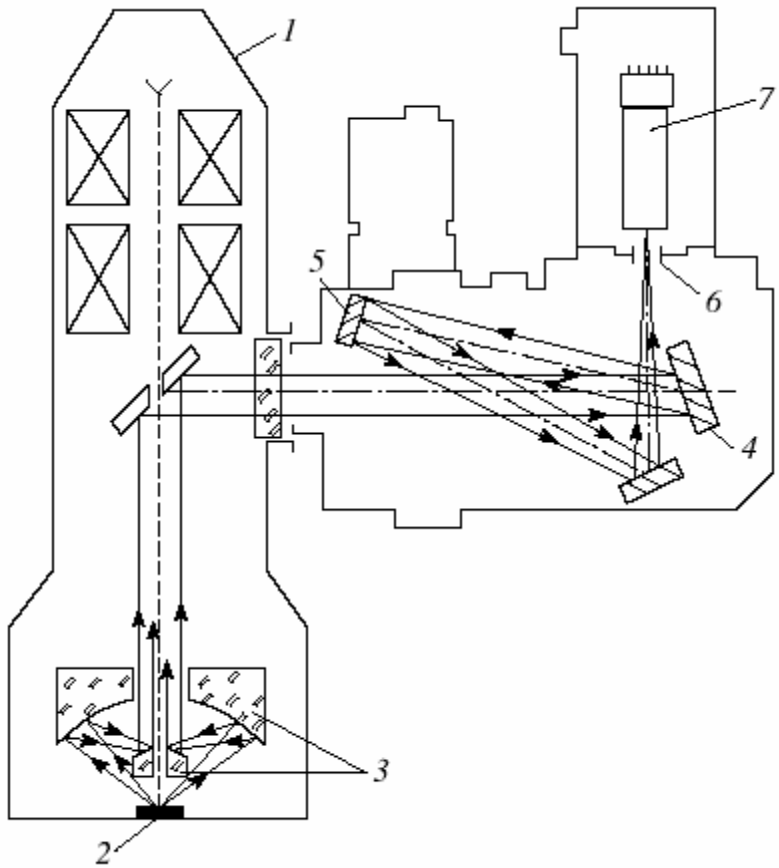

Рис. 5. Оптическая схема катодолюминесцентного спектрометра (выполнена не в масштабе): 1 – колонна микроанализатора; 2 – образец; 3 – обращенный объектив Кассегрена; 4 – дифракционная решетка; 5 – вогнутое зеркало; 6 – выходная щель спектрометра; 7 – приемник излучения.