

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 535.376

С.К. РОМАНОВСКИЙ, В.Л. УВАРОВ, д-р физ.-мат. наук

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АМОРФНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

1. Введение

Явление возбуждения оптического излучения при взаимодействии ускоренных электронов с различными материалами (катодолюминесценция – КЛ) известно со времени создания первых электровакуумных приборов [1]. В дальнейшем на основе эффекта КЛ был разработан ряд методов и устройств, ставших вехами в научно-техническом прогрессе, в первую очередь, это электроннолучевые трубки. В настоящее время КЛ используется также в элементном анализе, минералогии, растровой электронной микроскопии, анализе наноструктур и др. (см., например, [2, 3]). Новым направлением является исследование КЛ, возникающей при взаимодействии потока электронов солнечного ветра с покрытиями космических аппаратов [4]. Такие покрытия обычно выполняются из высокоомных материалов на основе кварцевого стекла, эпоксидных смол или их композитов. В данном случае КЛ оказывается нежелательным эффектом, т.к. создает фоновое излучение для бортовых телескопов [5]. Общей особенностью всех упомянутых проявлений КЛ является диапазон значений энергии электронов E_0 , как правило, не превышающей десятков кэВ.

Явление КЛ используется также в устройствах диагностики профиля пучка ускорителей электронов в виде специально подобранных люминесцентных экранов [6], а также мониторов оптического переходного излучения (см., например [7]). В этом случае энергия электронов может составлять десятки МэВ и выше.

Исследование КЛ диэлектрических материалов обычно сводится к феноменологическому описанию экспериментальных данных по зависимости выхода и спектра КЛ от характеристик образцов и режима их облучения [4, 8]. В настоящей работе проведен анализ механизмов и динамики формирования сигнала КЛ в аморфных диэлектриках, а также условий применения такого сигнала для диагностики режима облучения в радиационно-технологических процессах с использованием ускорителей электронов.

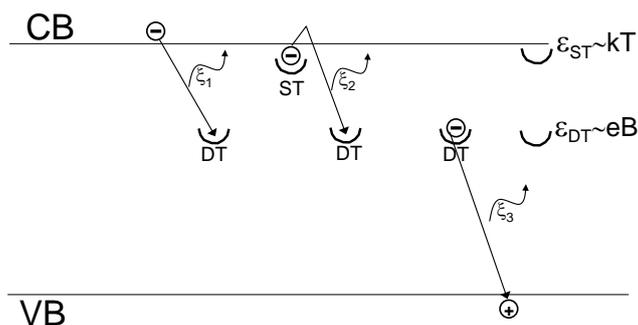
2. Механизмы возбуждения КЛ в аморфных диэлектриках

2.1. Взаимодействие неравновесных зарядов с ловушками электронов

Переход от кристаллических диэлектриков к аморфным сопровождается появлением в запретной зоне ловушек электронов, которые в зависимости от глубины их залегания относительно дна зоны проводимости принято разделять на мелкие (ST) и глубокие (DT) [9]. Например, в полимерах ловушками могут быть межмолекулярные полости, концы макромолекул, боковые группы атомов, в неорганических материалах – вакансии в анионной подрешетке и положительные ионы в междоузлиях. Кроме того, во всех видах материалов ловушками могут быть примеси, а также дефекты структуры, образованные в результате воздействия большими дозами ионизирующего излучения. К мелким принято относить ловушки с энергией $\mathcal{E}_{ST} \sim kT$, где k – постоянная Больцмана, T – температура (°K), а к глубоким с энергией $\mathcal{E}_{DT} \sim \text{эВ}$. Распределение плотности последних по энергии может представлять собой ряд полос. Каждая такая полоса соответствует конкретной конфигурации электронной или ионной подсистемы, создающей данный тип ловушек с энергиями, распределенными вблизи

некоторого среднего значения. Принято считать, что исходная концентрация мелких ловушек в необлученном материале составляет $N_{ST}^0 \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а глубоких $N_{DT}^0 \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [9]. Следует отметить, что разделение ловушек на мелкие и глубокие является достаточно условным, поскольку их реальное распределение по глубине носит квазинепрерывный характер [10]. Вместе с тем, такой подход позволяет выделить основные процессы, определяющие выход КЛ, в частности его зависимость от температуры материала и времени.

Оптическое излучение, возникающее в аморфных диэлектриках под воздействием ускоренных электронов, относится к некогерентному типу КЛ [11]. Оно обусловлено взаимодействием наведенных облучением неравновесных носителей заряда с ловушками электронов. Схематически эти процессы можно представить в виде, представленном на рисунке.



Механизмы КЛ в аморфных диэлектриках

Электроны первичного пучка теряют свою энергию в неупругих соударениях с атомами диэлектрика, сопровождающихся переводом электронов отдачи из валентной зоны VB в зону проводимости CB, а также образованием дырок в валентной зоне. За время $< 10^{-9}$ с наведенные излучением неравновесные заряды термализуются, и основная их часть сразу рекомбинирует по безызлучательным каналам. Оставшиеся свободные электроны дрейфуют вблизи дна зоны проводимости, взаимодействуя с ловушками [9].

Как видно из рисунка, КЛ диэлектрика в оптической области с длиной волны фотонов $\lambda = hc/\epsilon_{DT}$, где h – постоянная Планка, а c – скорость света в вакууме, может происходить по следующим основным сценариям:

- 1 – при прямом захвате неравновесных электронов из зоны проводимости на глубокие ловушки;
- 2 – с промежуточным накоплением электронов на мелких ловушках и термически индуцированным повторным переходом в зону проводимости;
- 3 – в результате излучательной зарядовой рекомбинации.

Первый процесс обусловлен наличием электронов в зоне проводимости, инжектированных в нее непосредственно облучением. При этом время высвечивания не превышает $\sim 10^{-8}$ с, что в большинстве случаев обеспечивает его совпадение с действием внешнего потока электронов (*флуоресценция*). Остальные процессы определяют оптическое излучение, задержанное относительно активирующей радиации на время \sim с и более (*фосфоресценция*) [12].

Поскольку перечисленные механизмы КЛ характеризуются существенно различным периодом проявления, будем их рассматривать независимо. В реальности все процессы протекают параллельно и в совокупности в каждый момент времени формируют наблюдаемый спектр излучения.

2.2. Флуоресценция

Рассмотрим более детально первый механизм КЛ. Величина связанного с ним потока фотонов, приведенная к единице объема области взаимодействия первичного электронного

излучения с диэлектриком, ξ_1 , или *объемная флуоресценция*, определяется скоростью заполнения глубоких ловушек неравновесными электронами из зоны проводимости,

$$\xi_1 = \frac{dn_{DT}}{dt}, \quad (1)$$

где n_{DT} – концентрация электронов на таких ловушках. При этом зависимость ξ_1 от времени определяется уравнением

$$\xi_1(t) = n_{CB} \bar{v}_e S_{DT} N_{DT}(t), \quad (2)$$

где n_{CB} – концентрация электронов в зоне проводимости, S_{DT} – сечение их захвата глубокими ловушками, \bar{v}_e – средняя скорость дрейфа электронов, $N_{DT}(t)$ – концентрация вакантных глубоких ловушек,

$$N_{DT}(t) = N_{DT}^0 - \int_0^t \xi_1(t) dt. \quad (3)$$

Из решения уравнений (2), (3) следует

$$\xi_1(t) = n_{CB} S_{DT} \bar{v}_e N_{DT}^0 \exp(-n_{CB} S_{DT} \bar{v}_e t). \quad (4)$$

Концентрация электронов в зоне проводимости n_{CB} в процессе облучения диэлектрика определяется выражением

$$n_{CB} = \frac{\sigma_{rs}}{e\mu_e}, \quad (5)$$

где e – заряд электрона, μ_e – макроскопическая подвижность электронов, σ_{rs} – радиационно-стимулированная проводимость (РСП) диэлектрика. В отсутствие электрического поля ее величина определяется выражением

$$\sigma_{rs}^0 = K\dot{D}, \quad (6)$$

где K – так называемый коэффициент мгновенного компонента РСП, \dot{D} – мощность поглощенной дозы [9],

$$\dot{D} = \Phi \frac{dE}{dz}, \quad (7)$$

где Φ – плотность потока электронов, $\frac{dE}{dz}$ – средние ионизационные потери энергии электронов на массовую единицу длины их пробега в диэлектрике.

2.3. Влияние пространственного заряда

В случае, когда пробег электронов в диэлектрике меньше его толщины (характерная ситуация для космических аппаратов), возникают условия для формирования пространственного заряда (ПЗ), электрическое поле E которого может достигать величины электрической прочности диэлектрика [13]. Так, при зарядке последнего однородным потоком электронов динамика формирования поля ПЗ описывается формулой

$$E(t) = \frac{e\Phi}{\sigma_{rs}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_{rs}}{\varepsilon\varepsilon_0} t\right) \right] \quad (8)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость.

Наличие электрического поля в диэлектрике определяет увеличение радиационного выхода электронов и, как следствие, рост их концентрации в зоне проводимости [14]. В этом случае выражение для n_{CB} принимает вид

$$n_{CB}(E) = \frac{\sigma_{rs}^0 [1 + kE(t)]}{e\mu_e}, \quad (9)$$

где $k \sim T^{-2}$ [14].

Таким образом, наблюдавшийся в ряде экспериментов рост интенсивности КЛ на начальном этапе облучения диэлектрика можно объяснить влиянием поля ПЗ [8]. При времени инжекции заряда $\sim \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma_{rs}}$ в соответствии с насыщением ПЗ величина n_{CB} и интенсивность КЛ стабилизируются. Однако по мере дальнейшего облучения выход КЛ начинает снижаться. Это можно объяснить снижением концентрации вакантных глубоких ловушек N_{DT} (см. формулу (2)).

2.4. Влияние температуры

Миграция электронов между мелкими ловушками и зоной проводимости определяет наблюдавшееся в экспериментах влияние температуры на величину РСП и выход КЛ [4, 9, 12]. Этот процесс носит активационный характер с вероятностью $\sim \exp(-\varepsilon_{ST}/kT)$. В наиболее явном виде он проявляется непосредственно после завершения облучения, когда прекращается внешняя генерация электронов в зону проводимости. На этом этапе основным источником зарядов в последней становится термическое освобождение электронов из мелких ловушек. Уравнение для концентрации таких электронов в зоне проводимости можно представить в виде

$$\frac{dn'_{CB}(t')}{dt'} = \frac{n'_{ST}(t')}{\tau_{ST}} - \frac{n'_{CB}(t')}{\tau_{CB}}, \quad (10)$$

где n'_{ST} и τ_{ST} – концентрация электронов и время их жизни на мелких ловушках соответственно, τ_{CB} – время жизни электронов в зоне проводимости до захвата на глубокую ловушку, причем

$$\tau_{ST} = F_{e,ph}^{-1} \exp(\varepsilon_{ST}/kT), \quad (11)$$

где $F_{e,ph}$ – частота электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, зависимость концентрации электронов на мелких ловушках от времени можно представить в виде

$$n'_{ST}(t') = n'_{ST,0} \exp(-t'/\tau_{ST}), \quad (12)$$

где $n'_{ST,0}$ – их концентрация в момент завершения облучения ($t' = 0$).

В свою очередь, время жизни свободных электронов в зоне проводимости

$$\tau_{CB} = (\bar{v}_e S_{DT} N'_{DT,0})^{-1}, \quad (13)$$

где $N'_{DT,0}$ – концентрация глубоких ловушек в момент прекращения облучения.

Решение уравнения (10) с учетом формул (12) и (13) имеет вид

$$n'_{CB}(t') = \frac{n'_{ST,0} \tau_{CB}}{\tau_{ST} - \tau_{CB}} \exp\left(-t'/\tau_{ST}\right) + \left(n'_{CB,0} - \frac{n'_{ST,0} \tau_{CB}}{\tau_{ST} - \tau_{CB}}\right) \exp\left(-t'/\tau_{CB}\right), \quad (14)$$

где $n'_{CB,0}$ – концентрация электронов в зоне проводимости в момент завершения облучения.

Отсюда зависимость от времени интенсивности люминесценции, связанной с термическим высвобождением электронов из мелких ловушек, $\xi_2(t')$, принимает вид

$$\xi_2(t') = n'_{CB}(t') \bar{v}_e S_{DT} N'_{DT} \quad (15)$$

2.5. Рекомбинационное излучение

Имеются указания, что центрами электрон-дырочной излучательной рекомбинации в аморфных диэлектриках являются глубокие ловушки [12]. При комнатной температуре время термического высвобождения электронов из мелких ловушек значительно меньше времени электрон-дырочной рекомбинации. Поэтому при $t' \gg \tau_{ST}$ в случае диэлектрика с

низкой собственной концентрацией дырок $P_0, P_0 \ll p'$, где p' - наведенная облучением концентрация дырок, из условия электрической нейтральности материала следует

$$n'_{DT} \approx p'. \quad (16)$$

Интенсивность ξ_3 рекомбинационного излучения определяется выражением

$$\xi_3(t') = -\frac{dn'_{DT}}{dt'} = \beta n'_{DT} p', \quad (17)$$

где β – коэффициент излучательной рекомбинации. Решая уравнение (17) с учетом условия (16), получаем

$$\xi_3(t') \approx \frac{\beta(p')^2}{(1 + \beta p' t')^2}. \quad (18)$$

Если в материале концентрация собственных дырок велика, $P_0 \gg p'$, то зависимость интенсивности рекомбинационной люминесценции от времени будет иметь вид

$$\xi_3(t') \approx \frac{\beta p' P_0}{1 + \beta P_0 t'}. \quad (19)$$

3. Использование КЛ для диагностики режима радиационной обработки

При проведении радиационно-технологических процессов используют ускорители электронов со сканируемым пучком, работающие в импульсном режиме при длительности импульса $10^{-6} - 10^{-5}$ с и энергии частиц до 10 МэВ [15]. Средняя мощность пучка таких установок составляет десятки киловатт, а необходимая доза обработки продукции десятки кГр (например, при радиационной стерилизации изделий медицинского назначения). Как правило, в процессе обработки параметры пучка поддерживаются постоянными, а для обеспечения необходимого значения поглощенной дозы обрабатываемые объекты с помощью конвейера перемещаются через зону облучения с заданной скоростью. Помимо скорости конвейера и энергии электронов, одним из критических параметров процесса является распределение плотности тока пучка на поверхности объекта [16].

Практически любой материал упаковки продукции, обрабатываемой пучком электронов, можно рассматривать как люминесцентный радиатор. Например, этим свойством обладает целлюлоза, являющаяся основой такого широко распространенного упаковочного материала как картон [17]. С учетом мощности пучка и получаемой объектом дозы время его нахождения в зоне облучения обычно не превышает нескольких секунд. При таких условиях регистрации КЛ основной вклад в нее обеспечивает флуоресценция. При этом ввиду малой толщины упаковки по сравнению с длиной пробега электронов эффект ПЗ в свечении не проявляется. Поэтому объемную интенсивность люминесценции с учетом формулы (6) можно переписать в виде

$$\xi_1(t) = \frac{K\dot{D}}{e\mu_e} S_{DT} \bar{v}_e N_{DT}^0 \exp\left(-\frac{K\dot{D}}{e\mu_e} S_{DT} \bar{v}_e t\right). \quad (20)$$

Величина $\dot{D}t$ соответствует поглощенной дозе D в диэлектрике, полученной за время экспозиции t . Таким образом, для обеспечения линейной зависимости между интенсивностью флуоресценции и мощностью дозы в диапазоне значений последней, ограниченной

заданной максимальной величиной D_{\max} , необходимо, чтобы характеристики материала-радиатора КЛ удовлетворяли условию

$$\frac{e\mu_e}{KS_{DT} \bar{v}_e} \gg D_{\max}. \quad (21)$$

Выход люминесценции с длиной волны λ , возбуждаемой в элементарном слое dz на глубине z люминесцентного радиатора, составляет

$$dI(\lambda) = R_\lambda \xi_i \exp(-a_\lambda z) dz, \quad (22)$$

где R_λ – коэффициент отражения излучения от границы радиатора, a_λ – коэффициент поглощения излучения. Тогда интенсивность излучения из радиатора толщиной d будет составлять

$$I(\lambda) = \begin{cases} \frac{\xi_\lambda d}{2} (1 - R_\lambda^2), & d \ll a_\lambda^{-1} \quad (\text{òì í êèé ðààè àòì ð}) \quad (23, a) \\ \frac{\xi_\lambda (1 - R_\lambda^2)}{2a_\lambda}, & d \gg a_\lambda^{-1} \quad (\text{òì ëñòù é ðààè àòì ð}) \quad (23, b) \end{cases}$$

4. Выводы

При облучении аморфных диэлектриков электронами все три рассмотренных механизма люминесценции действуют одновременно. Вместе с тем, в зависимости от интенсивности внешнего активирующего излучения и периода после его завершения вклад каждого процесса в выход КЛ существенно различается. Так, первый механизм обеспечивает мгновенный (совпадающий с активирующим излучением) компонент катодолюминесценции – флуоресценцию. Этот процесс непосредственно связан с мгновенной составляющей радиационно стимулированной проводимости диэлектрика и объясняет наблюдавшуюся в экспериментах корреляцию между выходом излучения и величиной пространственного заряда в диэлектрике на начальном этапе его облучения [4].

Второй и третий механизмы ответственны за задержанный компонент люминесценции (фосфоресценцию). Полученные аналитические выражения для их описания согласуются с предложенной в ряде работ (см., например, [12]) эмпирической зависимостью для интенсивности фосфоресценции вида

$$A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 / (1 + \alpha t)^m, \text{ где } 1 < m < 2.$$

Таким образом, первые два члена зависимости можно связать с процессами, связанными с термическим освобождением электронов из мелких ловушек, а последний с рекомбинацией зарядов. При этом величина его показателя гиперболической зависимости определяется соотношением концентраций собственных и индуцированных облучением дырок. В частности, при превалировании собственных дырок показатель близок к единице, в противоположном случае – к двум.

Выполнение условия (21) обеспечивает линейную зависимость между плотностью потока электронов и фотонов флуоресценции. Это позволяет по интенсивности флуоресценции определять в on-line режиме распределение плотности тока пучка и мощности поглощенной дозы на поверхности облучаемого объекта.

Выход КЛ помимо молекулярной структуры материала определяется также его дефектной структурой и наличием примесей. В частности, оценка концентрации собственных глубоких ловушек ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) показывает, что даже незначительное количество примесей в одном и том же материале может существенно влиять на стимулированные радиацией явления. Поэтому при использовании катодолюминесценции для диагностики режима облучения необходима предварительная калибровка измерительного канала с учетом особенностей материала, используемого в качестве радиатора люминесценции.

Следует также отметить, что общий выход фосфоресценции и время ее гашения в ряде материалов обеспечивают возможность определять в off-line режиме значение поглощенной в них дозы [18, 19].

- Список литературы:** 1. *Crookes, W.* Contributions to Molecular Physics in High Vacua // Philos. Trans. of the Royal Soc. 1879, v.170, p.641-662. 2. *Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. and Ohnensteller, D.* Cathodoluminescence in Geosciences (Springer,2000). 3. *Strikoska, D., Arbiol, J., Gustafsson, A. et al.* Structural and Optical Properties of High Quality Zinc-Blende / Wurtzite GaAs Nanowire Heterostructures // Phys. Rev. 2009, v.B80, 245325. 4. *Dekany, J., Christiansen, J., Dennison, J. et al.* Variations in Cathodoluminescent Intensity of Spacecraft Materials Exposed to Energetic Electron Bombardment // IEEE Trans on Plasma Scien. 2015, v.40(2), p.305-310. 5. *Dennison, J., Jensen, A.E, Dekany, J. et al.* Diverse Electron-induced Optical Emissions from Space Observatory Materials at Low Temperatures // Proc. SPIE Cryogenics Optical Systems and Instr. Conf. 2013, v.8863, p.886330B1-88630B15. 6. *F.Decker* Beam Size Measurement at High Radiation Levels//Proc. PAC 1991 (SLAC-PUB-5481). 7. *Ross M., Anderson,S., Frish,J. et al.* A Very High Resolution Optical Transition Radiation Beam Profile Monitor // SLAC-PUB-9280. July 2002.
8. *D.Ball* Electron Induced Luminescence in Insulating Polymeric Materials // Senior Theses and Projects, 2011, P. 5. <http://digitalcommons.usu.edu/mp-seniorthesesprojects/5>. 9. *Электрические явления при облучении полимеров / А.П.Тютнев, А.В.Ванников, Г.С.Мингалеев, В.С.Саенко.* – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 176 с. 10. *R.J.Fleming, L.F.Pender* Electron trap distribution in organic polymers- an additional set of characterisation parameters//J. Electrostatics.1977,v.3,p.139-148. 11. *Brenny,B.J.M., Coenen,T., Polman,A.* Quantifying Coherent and Incoherent Cathodoluminescence in Semiconductors and Metals // J. Appl. Phys. 2014, v.115, 244307. 12. *Griseri,V., Dissado, L.A., Fothergill, J.C. et al.* Photoluminescence, Recombination Induced Luminescence and Electroluminescence in Epoxy Resin // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2001. – V.34. – P.2534-2540. 13. *Uvarov, V.L.* On a Mechanism of a Supersonic Anode Streamer in Dielectrics // Proc.XIV Int. Symp. on Discharge and Electric. Insul. In Vacuum. Santa Fe, USA, 1990. – P.821-823. 14. *Сичкарь,В.П., Тютнев,А.П., Вайсберг,С.Э.* Зависимость радиационной электропроводности от напряженности внешнего электрического поля в полимерных диэлектриках // Журн. Высокомолек. Соед., Краткие сообщ. – 1975. – №10. – С.767-769. 15. *Hackensack, N.J.* Review of Accelerator Science and Technology. Singapore; World Scien. Pub. Co. 2011, 291 p. 16. *ISO 11137-1.* Sterilization of Health Care Products-Radiation-Part 1: Requirements for Development, Validation and Routine control of a Sterilization Process for Medical Devices. 17. *Gavrilov, M.Z., Ermolenko, I.N.* A study of cellulose luminescence // J. Appl. Spectroscopy. – 1966. – V.5. – P.542-544. 18. *Reitzig,M., Hartling,T., Winkler,M. et al.* Time-resolved luminescence measurements on upconversion phosphors for electron beam sterilization monitoring // Proc. SPIE 8693, Smart Sensor Phenomena, Technology, Networks, and System Integration. – 2013, 86930R (April 11, 2013). 19. *Pradhan, A.S.* Thermoluminescence Dosimetry and its applications // Radiat. Prot. Dozimetry. – 1981. – V.1(3). – P. 153-167.

*Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический институт»*

Поступила в редколлегию 12.09.2016