

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Штанг Татьяна Владимировна

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯЖЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ЭЛЕКТРОНАМИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
профессор, доктор технических наук,  
заслуженный деятель науки Российской Федерации  
Кортов Всеволод Семенович

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре «Физические  
методы и приборы контроля качества»  
Уральского федерального университета  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
Глава 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ И КВАНТОВ ВУФ ДИАПАЗОНА С ШИРОКОЗОННЫМИ ОКСИДАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) .....	10
1.1. Основные физические процессы.....	10
1.1.1. Механизмы возникновения токов при электронной бомбардировке диэлектрика .....	11
1.1.2. Транспорт электронов в диэлектрике в условиях электрон-фононных взаимодействий.....	14
1.1.3. Заряжение поверхности и приповерхностных слоев .....	16
1.1.4. Катодолюминесценция.....	17
1.1.5. Фотолюминесценция .....	20
1.1.6. Люминесцентные свойства наноструктурных материалов.....	21
1.2. Моделирование заряжения диэлектрика под действием электронного пучка.....	28
1.2.1. Физические модели процессов заряжения.....	28
1.2.2. Результаты моделирования инжектированного заряда и напряженности электрического поля для $SiO_2$ .....	30
Выводы и постановка задач исследований.....	32
Глава 2. РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМОВ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ЗАРЯЖЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ.....	34
2.1. Особенности процессов переноса заряда в наноструктурных диэлектриках .....	34
2.2. Математическая модель и алгоритм расчета заряжения наноструктурных диэлектриков при электронной бомбардировке.....	38
2.3. Математическая модель и алгоритм расчета кинетики затухания люминесценции при импульсном возбуждении диэлектриков.....	46
2.3.1. Внутрицентровая люминесценция .....	46
2.3.2. Рекомбинационная фотолюминесценция .....	50
2.4. Оценка воспроизводимости расчетов параметров заряжения и люминесценции широкозонных оксидов .....	57
Выводы.....	61
Глава 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ.....	63
3.1. Объекты исследования и параметры моделирования.....	63
3.2. Апробация развитой физической модели .....	66
3.2.1. Вычисление максимальной глубины проникновения заряда. Сравнение с экспериментом.....	66
3.2.2. Расчет объемной плотности заряда и напряженности электрического поля в кристаллическом $SiO_2$ при электронной бомбардировке .....	70
3.3. Моделирование динамики возникновения токов в наноструктурном $\alpha-Al_2O_3$ .....	73
3.4. Моделирование заряжения наноструктурных оксидов алюминия и кремния.....	83
3.5. Влияние размера наночастиц и потенциального барьера на их границах на заряжение поверхности наноструктурного $SiO_2$ при бомбардировке электронами средних энергий.....	96
3.5.1. Влияние размера наночастиц на заряжение поверхности диоксида кремния .....	97
3.5.2. Заряжение поверхности диоксида кремния при изменении потенциального барьера на границе наночастиц.....	99

Выводы.....	100
Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТОДО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ .....	102
4.1 Образцы и экспериментальные методики.....	102
4.2 Расчет кинетики затухания внутрицентральной люминесценции в монокристаллических и наноструктурных образцах оксидов кремния и алюминия при импульсном возбуждении пучком электронов. Сравнение с экспериментом .....	105
4.2.1 Диоксид кремния .....	105
4.2.2 Анионо-дефектный оксид алюминия .....	108
4.3 Расчет кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции в монокристаллическом и наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия. Сравнение с экспериментом .....	111
4.4 Расчет кинетики затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия, возбужденном электронным импульсом .....	112
4.5 Идентификация полос свечения в экспериментальных спектрах фотолюминесценции оксида алюминия .....	115
Выводы.....	129
Основные результаты и выводы диссертационной работы .....	131
Список литературы .....	133

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Изучение закономерностей и механизмов люминесценции при воздействии ионизирующего излучения на кристаллические и наноструктурные материалы, включая оксиды, является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Уникальные люминесцентные свойства широкозонных оксидов обуславливают их применение в индикаторных и светоизлучающих устройствах, оптоэлектронике, твердотельной дозиметрии, радиационной физике. В то же время влияние заряжения поверхности и приповерхностных слоев на свойства люминофоров при облучении потоками электронов практически не изучено, хотя является значимым фактором. Заряжение диэлектриков влияет на их физические свойства, в частности, вызывает смещение энергетических уровней центров захвата и искажения зонной структуры, что может изменять параметры люминесценции. Кроме того известно, что встроенный при облучении электрический заряд существенно влияет на вольт-амперные характеристики МДП структур в электронике.

Особый интерес для исследований представляют широко применяемые в науке и технике диоксид кремния и анионо-дефектный оксид алюминия, в том числе в наноструктурном состоянии. Как известно, при уменьшении размеров частиц материалов до наномасштабов их макроскопические свойства могут значительно изменяться. При исследовании люминесценции в наноструктурных диэлектриках необходимо учитывать особенности нанокристаллического состояния твердого тела, влияющие на процессы возбуждения, спектральный состав и длительность послесвечения.

Ожидается, что на основе наноразмерных широкозонных оксидов кремния и алюминия можно изготовить материалы с высоким квантовым выходом люминесценции в широком спектральном диапазоне, с повышенной радиационной стойкостью и увеличенным ресурсом работы.

Изучение свойств наноразмерных диэлектриков с целью создания новых функциональных материалов непрерывно расширяется. Отметим также, что изготовление и аттестация наноструктурных образцов является непростой задачей, требующей использования дорогостоящего оборудования. В этой связи компьютерное моделирование спектрально-кинетических свойств катодо- и фотолюминесценции наноструктурных материалов позволит значительно сократить время и затраты на поиск и создание новых люминофоров.

Использование методов импульсной катодолюминесценции и фотолюминесценции в ВУФ диапазоне, регистрация люминесценции со спектральным разрешением и компьютерное моделирование позволят комплексно исследовать закономерности возбуждения люминесценции и вторичных процессов, возникающих при облучении образцов. Кроме того, импульсное

возбуждение люминесценции дает ряд преимуществ, среди них уменьшение отрицательного влияния процессов заряжения поверхности и теплового воздействия на исследуемый образец. Становится возможным также исследовать временные процессы релаксации возбуждения.

**Целью диссертационной работы** является изучение методами компьютерного моделирования и люминесцентной спектроскопии процессов заряжения и спектрально-кинетических характеристик катодо- и фотолюминесценции наноструктурных оксидов алюминия и кремния.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. С учетом комплекса основных механизмов рассеяния и особенностей наноструктурного состояния усовершенствованы физические модели и разработаны новые программные модули для компьютерных расчетов процессов заряжения, а также катодо- и фотолюминесценции в диэлектрических материалах с учетом особенностей их наноструктурного состояния.

2. Впервые установлено, что при стационарной электронной бомбардировке ( $E = 1$  кэВ) наноструктурных оксидов алюминия и кремния глубина локализации заряда соответствует размеру наночастиц (20 – 30 нм), а напряженность индуцированного электрического поля в 1,5 – 2 раза меньше, чем в монокристаллах.

3. Впервые рассчитана напряженность индуцированного электрического поля при облучении наноструктурного оксида алюминия наносекундным пучком электронов ( $E = 130$  кэВ), которая на полтора порядка меньше, чем при стационарной электронной бомбардировке.

4. Обнаружено уменьшение времени затухания внутрицентральной люминесценции при заряжении приповерхностных слоев наноструктурных оксидов алюминия и кремния и его немонокотонная зависимость от размера частиц.

5. Впервые получена количественная оценка влияния размеров наночастиц на ширину полос свечения и на затухание импульсной катодолюминесценции и фотолюминесценции в наноструктурных оксидах алюминия и кремния.

6. Обоснована и впервые апробирована усовершенствованная методика реконструкции спектров фотолюминесценции для идентификации уширенных и перекрывающихся полос свечения наноструктурных люминофоров.

**Защищаемые положения:**

1. Развитая физическая модель и разработанное программное обеспечение позволяют исследовать заряжение и основные процессы внутрицентральной люминесценции при импульсном облучении электронами или фотонами ВУФ диапазона объемных кристаллических и наноструктурных диэлектриков.

2. Уменьшение плотности заряда и напряженности индуцированного им электрического поля в приповерхностном слое наноструктурных оксидов алюминия и кремния по

сравнению с монокристаллическими образцами обусловлено изменением ширины запрещенной зоны и рассеянием электронов на границах наночастиц.

3. При облучении наноструктурных оксидов алюминия и кремния наносекундными импульсами электронов высокой плотности формируется отрицательный заряд у поверхности, вызывающий увеличение времени послесвечения рекомбинационной люминесценции. Величина объемной плотности заряда и напряженности электрического поля на порядок меньше, чем при стационарном облучении электронами средних энергий из-за меньшего флюенса электронов и интенсивной рекомбинации электронно-дырочных пар.

4. При уменьшении размера частиц время затухания импульсной катодолюминесценции в наноструктурных  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-SiO}_2$  сокращается более чем на порядок по сравнению с аналогичной величиной в монокристаллах вследствие изменения в наноструктурах фононного спектра и интенсивного рассеяния электронов на многочисленных границах наночастиц.

#### **Практическая значимость работы**

1. Получены два свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ. Разработанные программные комплексы можно применять для расчетов заряжения поверхности и оценки электрической прочности широкого круга монокристаллических и наноструктурных оксидных диэлектриков при облучении электронами.

2. Рассчитанные параметры заряжения поверхности и приповерхностных слоев наноструктурных оксидов кремния и алюминия при облучении электронами необходимо учитывать при проектировании радиационно-стойких электронных приборов, используемых в полях излучений, например, в космических аппаратах.

3. Найденные спектрально-кинетические параметры катодо- и фотолюминесценции в наноструктурных диэлектриках представляют интерес при создании светоизлучающих устройств и изделий оптоэлектроники.

4. Усовершенствованная методика реконструкции слабо разрешенных экспериментальных спектров фотолюминесценции, учитывающая уширение полос при наличии наночастиц, позволяет идентифицировать полосы свечения в наноструктурных и разупорядоченных люминофорах.

**Личный вклад автора.** Постановка целей и задач исследований была проведена совместно с научным руководителем профессором, д-ром техн. наук В.С. Коротвым. Автором самостоятельно усовершенствована физическая модель и разработан алгоритм для расчета параметров заряжения и люминесценции, создано программное обеспечение, проведено моделирование процессов заряжения поверхности, катодо- и фотолюминесценции в монокристаллических и наноструктурных оксидах алюминия и кремния. Программирование

отдельных процедур и контрольное тестирование программного комплекса были выполнены совместно с канд. физ.-мат. наук С.В. Звонаревым.

Спектры стационарной фотолюминесценции при ВУФ-возбуждении получены совместно с канд. физ.-мат. наук Е.А. Бунтовым. Спектры фотолюминесценции при возбуждении анионо-дефектного оксида алюминия синхротронным излучением измерены д-ром физ.-мат. наук В.А. Пустоваровым. Обработка спектров и идентификация полос свечения выполнены диссертантом.

Анализ, интерпретация результатов моделирования и экспериментальных данных, а также формулировка выводов и защищаемых положений диссертации принадлежат лично автору.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих конференциях: XII международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2010); XVII и XVIII международных конференциях молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (Екатеринбург, 2010); Девятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010); the 3<sup>rd</sup> Russian-German traveling seminar «Synchrotron Radiation for Physics and Chemistry of Nanostructured Material» (Москва, Екатеринбург, Новосибирск, 2011); международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2012); the 15<sup>th</sup> International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter в рамках the 3<sup>rd</sup> International Congress «Radiation Physics and chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows» (Томск, 2012); the 17<sup>th</sup> International Symposium on High Current Electronics в рамках the 3<sup>rd</sup> International Congress «Radiation Physics and chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows» (Томск, 2012); Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012); на Восемнадцатой и Девятнадцатой всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск, 2012; Архангельск, 2013); V всероссийской конференции по наноматериалам (Звенигород, 2013), XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества памяти академика А.М. Ильина (Екатеринбург, 2013), 2014 Sino-Russian Symposium on Advanced Materials and Processing Technology (P.R. China, Qingdao, 2014).

Диссертант является победителем конкурса на проведение научных исследований аспирантами Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в 2012 г., 2013 г. и 2014 г. в рамках реализации программы его развития (договора № 1.2.1.5/61 от 01.07.2012, № 1.2.2.3/63 от 27.05.2013 и № 1.2.2.2 - 14/75 от 31.03.2014), а также



принимал участие как соисполнитель по следующим грантам и проектам, включающим материалы диссертационной работы:

1) грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4696.2013.2 (договор № 14.125.13.4696-МК);

2) грант ОПТЭК Carl Zeiss для поддержки молодых ученых ведущих высших учебных заведений и научных исследовательских центров 2012/2013 (договор № 20/2013 от 21 мая 2013).

**Публикации.** Результаты исследований изложены в 23 публикациях, в том числе, в 5 статьях в реферируемых российских журналах, 2 статьях в сборниках трудов международных и российских конференций, 14 материалах международных и российских конференций и в 2 свидетельствах о государственной регистрации программ для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 114 наименований. Объем диссертации составляет 140 страниц, включая 24 таблицы, 67 рисунков.

# Глава 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ И КВАНТОВ ВУФ ДИАПАЗОНА С ШИРОКОЗОННЫМИ ОКСИДАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1 Основные физические процессы

При облучении диэлектрического образца электронным пучком происходит зарядка его поверхности, что приводит к возникновению поверхностных потенциалов и сильных электрических полей в облучаемой области. Пучок первичных электронов, проникающих в образец, со временем отклоняется [1]. Такое явление стабильно наблюдается при энергии первичных электронов  $E_0 < 1$  кэВ. Существуют несколько способов, с помощью которых можно устранить данный эффект [2]: нанесение проводящего покрытия; облучение объекта электронами высоких энергий; использование импульсных пучков электронов; работа в режиме низкого вакуума.

Электроны пучка, попадая в объект (рисунок 1.1), взаимодействуют с атомами и электронами образца и претерпевают упругое (энергия электрона остается прежней, но направление его движения может существенно измениться) и неупругое рассеяние (энергия электрона уменьшается за счет передачи ее части атомам и электронам объекта, а направление движения меняется незначительно) [3].

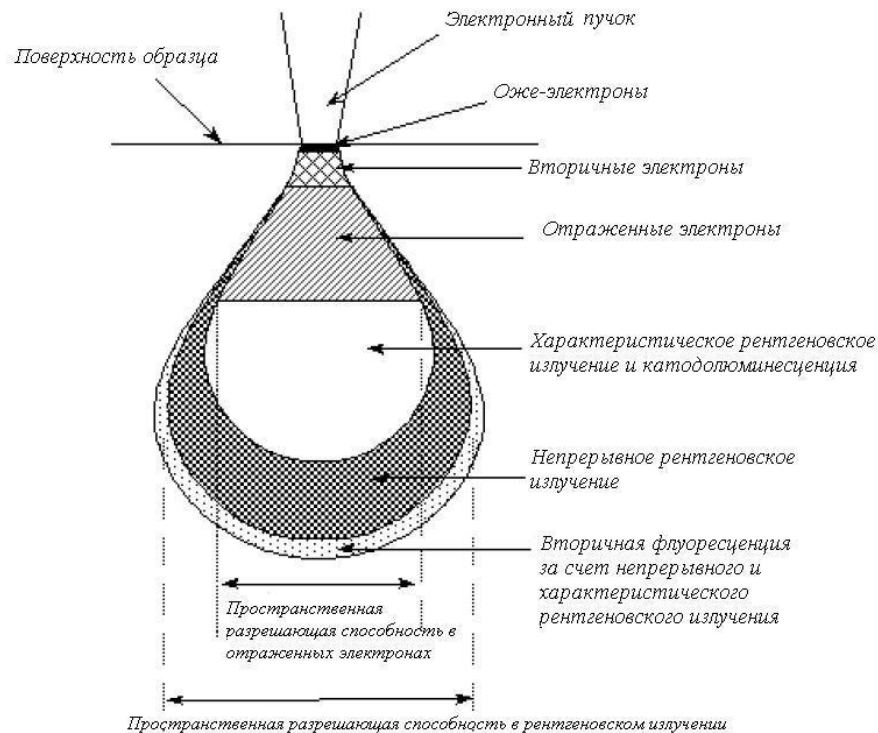


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение областей генерации излучения различной природы при воздействии электронного пучка

При упругом взаимодействии падающего излучения с веществом происходит отражение первичных электронов.

Если электроны не упруго рассеиваются при взаимодействии с ядрами атомов, то они теряют энергию в кулоновском поле ядра и генерируют тормозное рентгеновское излучение с непрерывным спектром. Если имеет место неупругое соударение между слабосвязанными внешними электронами атома и электронами падающего пучка, электроны пучка теряют энергию, а слабосвязанные внешние электроны эмитируются (вторичные электроны с энергией  $\leq 50$  эВ) – это истинно-вторичные электроны. Если вторичные электроны возникают вблизи поверхности и их энергия больше энергии поверхностного барьера ((2-6) эВ), то существует большая вероятность того, что вторичные электроны покинут поверхность. Если же они возникают в объеме материала (расстояние от поверхности образца больше, чем  $100 \text{ \AA}$ ), то вероятность их выхода из образца становится чрезвычайно малой. Вторичные электроны могут рекомбинировать с дырками, которые создаются в некоторых материалах в процессе рассеяния электронов, вследствие чего возникают фотоны с длиной волны, лежащей в видимой и инфракрасной областях спектра. Эту видимую люминесценцию, наблюдаемую в диэлектриках при облучении их пучком электронов, называют катодолюминесценцией. Все процессы при неупругих соударениях сопровождается потерей части или всей энергии у падающих электронов. В результате неупругих соударений могут возникнуть многочисленные ионизационные процессы, например, в результате неупругих соударений возникает характеристическое рентгеновское излучение. Если потери энергии первичного электронного пучка эквивалентны энергиям связи оболочек К, L или М –  $E_K$ ,  $E_L$  или  $E_M$ , то испускается электрон и генерируется характеристическое рентгеновское излучение. Иногда следом за испусканием электрона процесс деионизации может вызывать испускание другого электрона, называемого оже-электроном, без эмиссии рентгеновского кванта [2].

### ***1.1.1 Механизмы возникновения токов при электронной бомбардировке диэлектрика***

На рисунке 1.2 показаны различные процессы, протекающие при имплантировании заряда в диэлектрический образец во время облучения его пучком электронов [4]. Рассмотрим более подробно представленную схему.



Рисунок 1.2 – Схематическое представление процессов, возникающих при облучении диэлектрика пучком электронов [4]

Первичный электрон, проникая в диэлектрик, расходует свою энергию на ионизацию его атомов, создавая электронно-дырочные пары. [5]. После чего электрон и дырка дрейфуют по кристаллу с тепловой скоростью независимо друг от друга. В процессе движения в зоне проводимости электрон может взаимодействовать с фононами, электронами, испытывать кулоновское рассеяние на заряженных точечных дефектах и примесных атомах. Часть электронов термализуется и захватывается ловушками. Другая часть отвечает за рекомбинацию с центром свечения или ионизованным дефектом. Воссоединяясь с таким дефектом, электрон переходит на возбужденный уровень центра люминесценции, передавая выделяющуюся при этом энергию кристаллической решетке, т.е. центр люминесценции возбуждается и после процесса релаксации возвращается в основное состояние с выделением кванта света. Возникает люминесценция. В случае если ионизованный центр представляет собой центр люминесценции, не имеющий возбужденного уровня в запрещенной зоне, электрон при воссоединении с ним отдает избыток энергии в виде фотона. Рекомбинация осуществляется также на дефектах, которые захватывают сначала дырку, а затем электрон, или наоборот.

Первичные электроны (PE) с начальной энергией  $E_0$  и плотностью тока  $j_0$  проникают в диэлектрическую мишень вплоть до глубины  $R_0(E_0)$  – максимальная глубина проникновения заряда (максимальный пробег электронов в диэлектрике, т.е. глубина материала, которую достигает 1% инжектированных электронов). Процессы проникновения первичных электронов и создания вторичных электронов (SE) и дырок (H) идентичны для диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Плотность тока первичных электронов в диэлектрике определяется толщиной

образца, параметрами падающего электронного пучка ( $E_0$  и  $j_0$ ), а также характеристиками самого материала.

Отрицательный заряд, образующийся при воздействии электронного пучка на образец и накапливающийся в приповерхностном слое, будет влиять на движение первичных электронов, сначала замедляя их в приповерхностном слое и затем ускоряя после прохождения ими области максимальной плотности заряда. Однако при рассмотрении процессов, возникающих при электронной бомбардировке диэлектрика и представленных на рисунке 1.2, считается, что ток первичных электронов не изменяется в течение воздействия пучка электронов.

При описании возникновения тока вторичных электронов используется баллистическая модель транспорта электронов через заряженные слои диэлектрика [6]. При этом учитывается интенсивность образования внутренних вторичных электронов, зависящая от энергетических потерь рассеянных первичных электронов в твердом теле и энергии возбуждения вторичных электронов, влияние внутреннего электрического поля и вероятность захвата электронов дырками. Таким образом, первичные электроны тратят основную часть энергии на генерацию вторичных электронов, и при каждом акте генерации первичный электрон теряет количество энергии, необходимое для возникновения вторичного электрона.

Дополнительный обратный ток может возникать в приповерхностном слое материала при наличии вблизи поверхности образца сетки с потенциалом  $U_G$ , влияющим на образование заряда в диэлектрике, возвращая обратно к поверхности или ускоряя за пределы образца вышедшие вторичные электроны [6]. Варьируя напряжение на сетке  $U_G$ , можно изменять величину и профиль встроенного заряда.

При рассмотрении возникновения дырочного тока также необходимо опираться на баллистическую модель транспорта дырок через заряженные слои диэлектрика [6]. Количество созданных при облучении дырочных носителей заряда равно количеству образованных вторичных электронов, начальная кинетическая энергия дырок может достигать нескольких электрон-вольт. Это позволяет достигнуть дыркам областей, где они не генерировались первичными электронами.

Эффект Пула-Френкеля (рисунок 1.3) заключается в понижении энергии активации электронов с центров захвата в сильных электрических полях (более  $10^6$  В/см). При этом происходит уменьшение энергетической глубины ловушки и в присутствии электрического поля вероятность выхода электронов из ловушек увеличивается [6]. Ток Пула-Френкеля способствует накоплению положительного заряда.

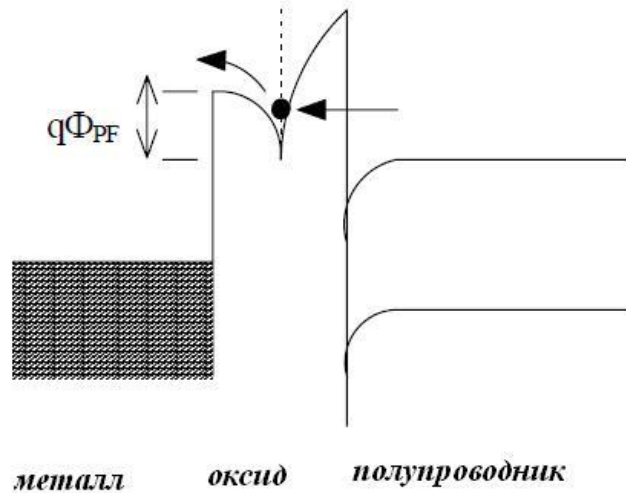


Рисунок 1.3 – Схема эффекта Пула-Френкеля

Ток Фаулера-Нордгейма (рисунок 1.4) становится заметным только при достаточно высоких напряженностях электрического поля (более 6 МВ/см), когда происходит лавинное образование электронов и дырок. При высоких значениях напряженности поля повышается вероятность прохождения электронов из валентной зоны и из состояний до уровня Ферми полупроводниковой подложки в зону проводимости диэлектрика, вследствие уменьшения барьера на границе полупроводник-диэлектрик [6]. Ток Фаулера-Нордгейма вносит отрицательный заряд в слой диэлектрика (туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер).

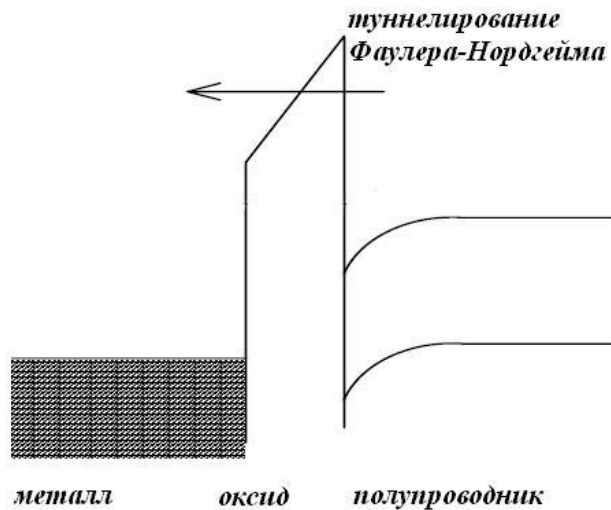


Рисунок 1.4 – Схема возникновения тока Фаулера-Нордгейма

### 1.1.2 Транспорт электронов в диэлектрике в условиях электрон-фононных взаимодействий

В процессе движения в зоне проводимости делокализованный при ионизации электрон может взаимодействовать с оптическими и акустическими фононами. При значениях энергии электронов от долей электрон-вольт до нескольких электрон-вольт на их транспорт влияет только

рассеяние на продольных оптических фононах [7]. Скорость рассеяния на продольных оптических ( $LO$ ) фононах на основе теории Фрѐлиха определяется соотношением [8]:

$$f_{LO}^{\pm} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \cdot \left( n_{LO} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \cdot \sqrt{\frac{m_{eff}}{2E_e}} \cdot \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \cdot \hbar\omega_{LO} \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 \mp \hbar\omega_{LO}/E_e}}{\pm 1 \mp \sqrt{1 \mp \hbar\omega_{LO}/E_e}}, \quad (1.1)$$

где знак (+) – соответствует образованию, а знак (–) – аннигиляции фонона;  $e$  – элементарный заряд;  $\epsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость;  $m_{eff}$  – эффективная масса электрона;  $\epsilon_{\infty}$  – оптическая диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая проницаемость;  $\hbar\omega_{LO}$  – энергия оптических фононов;  $E_e$  – энергия электрона;  $n_{LO}$  – Бозе-распределение числа фононов по модам  $\hbar\omega_{LO}$ , вычисляемое по формуле [8]:

$$n_{LO} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1}. \quad (1.2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура образца.

При энергии электронов от единиц до десяти электрон-вольт начинает доминировать рассеяние электронов на акустических фононах [7]. При рассеянии электронов на акустических ( $ac$ ) фононах скорость рассеяния определяется в зависимости от энергии на краю зоны Бриллюэна  $E_{BZ}$  [8, 9]:

$$f_{ac}^{\pm} \approx \frac{3(m_{eff})^{3/2} C_1^2 k_B T}{\sqrt{2\pi\rho C_S^2 \hbar^4}} \cdot \sqrt{E_e}, \text{ при } E_e \leq E_{BZ}/4, \quad (1.3)$$

$$f_{ac}^{\pm} = f_{aclow}^{\pm} + \frac{f_{achigh}^{\pm} - f_{aclow}^{\pm}}{2} \cdot \left( \frac{E_e - E_{BZ}/4}{E_{BZ}/2 - E_{BZ}/4} \right)^2, \text{ при } E_{BZ}/4 < E_e \leq E_{BZ}/2, \quad (1.4)$$

$$f_{ac}^{\pm} = f_{achigh}^{\pm} + \frac{f_{achigh}^{\pm} - f_{aclow}^{\pm}}{2} \cdot \left( \frac{|E_e - E_{BZ}|}{E_{BZ}/2} \right)^2, \text{ при } E_{BZ}/2 < E_e \leq E_{BZ}, \quad (1.5)$$

$$f_{ac}^{\pm} = \frac{8\pi^3 \hbar^2 N^2 \sigma}{m_{eff} M \omega_{BZ}} \cdot \left( \frac{E_e}{E_{BZ}} \right)^{3/2} \left( n_{BZ} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right), \text{ при } E_e > E_{BZ}, \quad (1.6)$$

где  $C_1$  – константа деформационного потенциала;  $\rho$  – плотность диэлектрика;  $C_S$  – скорость звука;  $N$  – концентрация атомов решетки;  $M$  – масса наиболее тяжелого ядра в элементарной ячейке;  $n_{BZ}$  определяется по формуле (1.2) с частотой акустических фононов  $\omega_{BZ}$ .

Скорость звука вычисляется с учетом трех ветвей (двух поперечных и одной продольной) спектра акустических фононов [8]:

$$C_S = 3/(2/C_T + 1/C_L), \quad (1.7)$$

где  $C_T$  и  $C_L$  – поперечная и продольная скорости звука.

При рассеянии на фононах можно рассмотреть три случая: аннигиляция фонона, его генерация и отсутствие взаимодействия электрона с фононом. В расчетах тип электрон-фононного

взаимодействия можно задать с помощью метода Монте-Карло [10]. При взаимодействии электронов с фононами изменяется не только энергия электрона, но и направление его движения.

### 1.1.3 Заряжение поверхности и приповерхностных слоев

При электронной бомбардировке с энергией электронов (1–10) кэВ в приповерхностном слое диэлектриков происходит образование «плюс-минус» структуры инжектированного заряда (рисунок 1.5). Отрицательный заряд формируется за счет захвата электронов ловушками с максимальной плотностью на глубине, зависящей от энергии электронного пучка. При этом поверхность заряжается положительно, поскольку из тонкого приповерхностного слоя  $\sim 3\lambda$  ( $\lambda$  – средняя длина свободного пробега вторичных электронов в диэлектрике) эмитируются вторичные электроны. Одновременно в диэлектрике формируется сильное электрическое поле с напряженностью до нескольких МВ/см [11].



Рисунок 1.5 – «Плюс-минус» структура инжектированного заряда [11]

В физической и математической моделях заряжения поверхности и приповерхностных слоев диэлектрических материалов при облучении электронами с различными энергиями для описания процесса формирования объемного заряда и расчета напряженности электрического поля используется уравнение Пуассона [6, 12]:

$$\varepsilon_0 \varepsilon \nabla \vec{F} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{d}{dx} F = \rho \quad (1.8)$$

и уравнение непрерывности в дифференциальном виде:

$$\nabla \vec{j} = \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t), \quad (1.9)$$

где  $\rho$  – плотность заряда,  $\vec{j}$  – плотность тока,  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала.



При подстановке плотности заряда  $\rho$  получается выражение для изменения напряженности поля  $F$  во времени как функции плотности тока  $j$ , которая зависит от распределения поля  $F'(x')$  по всему диэлектрическому слою ( $0 \leq x' \leq d$ ):

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial t} F(x, t) = -j(x, t, \{F'(x')\}). \quad (1.10)$$

Величина напряженности электрического поля  $F$  рассчитывается численно-итерационным методом при решении интегрально-дифференциального уравнения, полученного после преобразования уравнения Пуассона и уравнения непрерывности в дифференциальном виде [13]:

$$F_n(x, t) = F(x, t - \Delta t) - \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \cdot [j_n(x, \{F_{n-1}'(x')\}) - j_n(x = 0, \{F_{n-1}'(x')\})], \quad (1.11)$$

где  $F'(x')$  – электрическое поле по всему диэлектрическому слою ( $0 < x' < d$ ),  $d$  – толщина слоя,  $t$  – время облучения электронами,  $\Delta t$  – малый интервал времени,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Слагаемое  $-j_n(x = 0, \{F_{n-1}'(x')\})$  задает граничное условие  $F(x = 0, t) = 0$ .

Итерации выполняются до установления стационарного состояния, т.е. пока изменение напряженности составит величину меньше 1 % либо до достижения заданного времени  $t$ .

#### **1.1.4 Катодолюминесценция**

Явление катодолюминесценции (КЛ) обусловлено рядом процессов, которые можно разделить на следующие основные этапы: образование и перенос носителей заряда, зарядение приповерхностного слоя, рекомбинация носителей заряда и свечение люминофора.

Способностью люминесцировать обладают не только твердые тела, но и жидкости, газы и пары металлов. Люминесцируют органические вещества, преимущественно с цепями двойных сопряженных связей (бензол и его производные, ароматические соединения – антрацен, нафталин и др.) и некоторые группы красителей (флуоресцеин, родамин и др.). Люминесцентными свойствами обладают простые и комплексные оксиды, ураниловые и различные другие соли, щелочно-галлоидные, щелочно-земельные, оксидные, кристаллы флюоритов, сульфидов и др. Твердые и жидкие вещества, способные люминесцировать под действием различного рода возбуждений, называются люминофорами [14].

Классическими люминофорами являются: полупроводники ZnO, GaN, GaAs [15], ZnS, CdS [3, 14, 15], диэлектрики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, KBr, KCl, NaCl, CsBr, LiF, MgF<sub>2</sub>, NaI, CsI, Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и другие [14, 16].

Из неорганических веществ особый интерес представляют и имеют важное значение для практики кристаллофосфоры – кристаллические вещества, включающие в себя небольшое

количество примеси – активатора, ионы которого служат главной составной частью центров свечения. Кристаллофосфоры чаще всего синтезируются в виде порошков, но могут быть синтезированы и в виде тончайших пленок (сублимат-фосфоры), а также в виде монокристаллов [14].

Люминесценция классифицируется по типу возбуждения, временным характеристикам свечения, а также по механизму элементарных процессов [17]. Катодолюминесценция – свечение, вызываемое быстро движущимися электронами, получившими высокие энергии под действием электрического поля.

Таким образом, явление КЛ можно представить следующим образом. В процессе возбуждения люминофора первичный электрон, генерируемый электронной пушкой, попадая в диэлектрик, расходует свою энергию на его ионизацию, создавая электронно-дырочные пары. [5]. При этом в приповерхностном слое диэлектрика происходит образование внутреннего заряда на некоторой глубине в зависимости от энергии электронов, и одновременно формируется сильное электрическое поле, которое влияет на положение энергетических уровней центров люминесценции. Далее электроны и дырки могут рекомбинировать с передачей энергии центрам люминесценции и последующим высвечиванием возбужденного состояния центра в соответствующей полосе спектра.

Излучательная рекомбинация в диэлектрических материалах может происходить различными способами: при переходах зона (ЗП) — зона (ВЗ), зона (ЗП) — примесный уровень, при распаде свободного или связанного экситона.

В настоящее время при возбуждении катодолюминесценции используются электронные пучки с параметрами, изменяющимися в очень широких пределах. Варьируя параметры и условия возбуждения катодолюминесценции, можно изменить механизмы ее возбуждения, характер электрического и теплового воздействия электронов на исследуемый образец, а также параметры самой люминесценции [1].

При облучении образца пучками электронов в стационарном режиме с энергией (4 ÷ 15) кэВ возникает стационарная катодолюминесценция [1]. Поскольку электроны таких энергий рассеиваются на атомах и молекулах атмосферного газа, облучение исследуемых образцов производят в вакууме ( $\leq 10^{-1} - 10^{-3}$  Па).

При облучении первичными электронами поверхность диэлектрика заряжается. При накоплении отрицательного заряда первичные электроны отталкиваются и свечение ослабевает, а затем гаснет. Это явление наблюдается при энергиях первичных электронов < 1 кэВ. Поэтому для наблюдения стационарной КЛ в условиях вакуума необходимо, чтобы электроны покидали поверхность [1].

Одним из способов отведения заряда является увеличение энергии электронов в пучке, при этом число электронов, покидающих поверхность, увеличивается. При таком решении проблемы происходит сильный нагрев образца, который приводит к модификации облучаемой области, испарению поверхностного слоя вещества и как следствие – к изменению примесного состава. Все это обуславливает изменения спектра КЛ в течение времени наблюдения.

Для исследования диэлектрика методом стационарной КЛ поверхностный слой образца удаляют механическим или химическим способами, поскольку дефектная структура поверхностного слоя сильно отличается от внутренней структуры, что приводит к существенному искажению спектров люминесценции [1].

Другим способом устранения влияния поверхностных дефектов является увеличение глубины проникновения электронов в образец, что достигается за счет роста энергии падающих электронов. При этом необходимо заземлить облучаемую поверхность диэлектрика или нанести проводящее покрытие для стока избыточного отрицательного заряда [1].

Для снижения тепловых нагрузок на облучаемое вещество используется импульсный (длительность импульса  $(1 \div 10)$  мс) и модулированный (частота модуляции  $(100 \div 300)$  Гц) режимы – импульсная и модулированная КЛ [1]. В данном случае возбуждающие электроны генерируются пушками с горячим катодом, и реализуется квазистационарный тепловой режим. Хотя, и при таком режиме возбуждения не исключено искажение спектров люминесценции, поэтому образцы охлаждают в криостате при температуре жидкого азота.

В связи с большой длительностью импульса возбуждения, в течение которого успевает установиться квазистационарный тепловой режим, данные типы КЛ называют квазистационарной катодолюминесценцией [1]. Посредством квазистационарной КЛ исследуются тонкие образцы.

По сравнению со стационарной КЛ она обладает рядом преимуществ: снижение тепловой нагрузки на образец и влияния поверхностных дефектов на качество спектральной информации, повышенная стабильность спектра, особенно внутрицентральной люминесценции.

Эти преимущества достигнуты за счет усложнения практической реализации квазистационарной КЛ [1]: повысились требования к вакууму; возникла необходимость охлаждения образцов; усложнился процесс подготовки пробы для анализа.

Процесс удаления поверхностного слоя может быть исключен при облучении диэлектрика мощными импульсными электронными пучками с энергией от 100 кэВ до 200 кэВ – импульсная катодолюминесценция (ИКЛ). При такой энергии глубина проникновения электронов в вещество плотностью  $(3 \div 5)$  г/см<sup>3</sup> значительно превышает толщину поверхностного слоя и составляет несколько десятков и даже сот микрометров. Поверхностный слой не искажает люминесцентную информацию, поэтому нет необходимости в его удалении [1].

В ИКЛ сосредоточены все положительные качества электро-, рентгено-, фото- и катодолюминесценции: высокая яркость и информативность спектра люминесценции, простота пробоподготовки (возбуждение в воздухе при комнатной температуре). Мощный импульсный пучок электронов возбуждает ИКЛ практически во всех диэлектриках. ИКЛ включает в себя рекомбинационное излучение, излучение, возникающее на оптических переходах между кристаллическими зонами и локальными уровнями в запрещенной зоне, а также излучение на переходах внутри валентной и зоны проводимости [1].

### ***1.1.5 Фотолюминесценция***

Фотолюминесценция (ФЛ) возникает под действием световых лучей оптического диапазона частот (ультрафиолетовых и видимых).

Возбуждение ФЛ возможно только при поглощении квантов света. Поглощение кристаллических веществ складывается из поглощения основного вещества (полоса поглощения – основная или фундаментальная) и активатора. У большинства люминофоров фундаментальная полоса поглощения расположена в УФ области спектра. В видимой области спектра основное вещество, как правило, прозрачно. Поскольку люминесценция не может иметь меньшую длину волны, чем возбуждающий свет из-за стоксового сдвига, свечение в видимой области спектра возникает в образце при его возбуждении мягкими или жесткими ультрафиолетовыми лучами, которые это вещество может поглощать [18, 19]. Данное утверждение не относится к люминофорам с антистоксовым сдвигом.

Для возбуждения внутрицентральной ФЛ исследуемого центра свечения необходимо излучение с определенной длиной волны, что активно используется при интерпретации полос в спектрах люминесценции.

Кроме того, при возбуждении ФЛ действие побочных явлений (например, тепловые нагрузки, заряджение поверхности), затрудняющих спектральный анализ, сведено к минимуму. С увеличением температуры кристаллов до комнатной и выше в ряде случаев наблюдается температурное тушение – уменьшение интенсивности люминесценции [18, 19].

В настоящее время большая часть исследований взаимодействия вакуумного ультрафиолетового излучения с веществом проводится с использованием синхротронного излучения (СИ), которое обладает непрерывным спектром в ВУФ области, а также высокой интенсивностью и спектральной мощностью. Благодаря тому, что СИ является направленным излучением, эксперименты можно проводить на большом расстоянии от источника. Источники СИ позволяют получать мощные сверхкороткие импульсы длительностью до 100 пс и проводить измерения кинетики ФЛ в широком диапазоне времен [20].

Механизм учета энергии, идущей на ионизацию, а также скорости генерации электронно-дырочных пар в случае фотолюминесценции иной, чем при катодолюминесценции. При возбуждении диэлектрика квантами света с энергией, превышающей ширину его запрещенной зоны, фотоны передают всю свою энергию атомным электронам, которые покидают атомы и переходят в зону проводимости. Созданные квантами быстрые фотоэлектроны испытывают неупругое рассеяние на валентных электронах с рождением вторичных неравновесных электронно-дырочных пар [5, 21]. Положение границы начала процесса размножения электронно-дырочных пар связано с соотношением эффективных масс электрона и дырки. Остальные процессы идентичны.

### *1.1.6 Люминесцентные свойства наноструктурных материалов*

**Краткие сведения о наноматериалах.** В последнее время значительно возрос интерес к исследованию свойств сверхмелкозернистых объемных и дисперсных материалов, поскольку уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств, в том числе люминесцентных [22]. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдается, когда размер зерен менее 10 нм. Материалы, состоящие из аморфных или кристаллических частиц указанных размеров, называются наноструктурными.

Структуру и свойства объемных нанокристаллических веществ стали изучать только после 1985 года. В этот период немецкий профессор Г. Гляйтер [22] предложил концепцию наноструктуры твердого тела и практически реализовал способ получения компактных материалов с зернами (кристаллитами) нанометрового размера. Возникший большой интерес к наноматериалам был вызван возможностью значительного изменения их свойств при уменьшении размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины.

Простейшая двумерная модель наноструктуры с нанокристаллитами разного размера и ориентации представлена на рисунке 1.6 [23]. Структура кристаллитов считается совершенной, в то время как зернограничные области характеризуются пониженной атомной плотностью и измененными межатомными расстояниями [23].

На сегодняшний день для наноматериалов, полученных интенсивной пластической деформацией, рассматривается модель, основанная на представлениях о неравновесных границах зерен. Неравновесное состояние границ зерен характеризуется двумя особенностями: избыточной энергией и наличием дальнедействующих упругих напряжений. Источником упругих полей, в свою очередь, являются зернограничные дислокации и их комплексы.

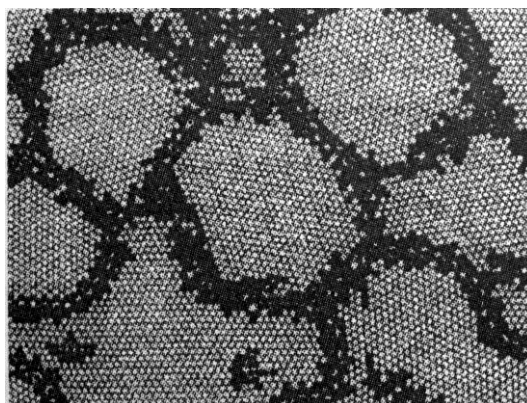


Рисунок 1.6 – Смоделированная с использованием потенциала Морзе атомная модель наноматериала. Черным обозначены атомы в зернограничных областях [23]

Условие минимума свободной поверхностной энергии, безусловно, должно диктовать равновесную форму наночастиц – многогранник (рисунок 1.7).

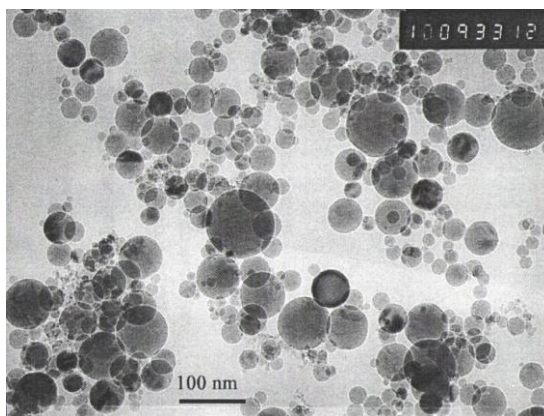


Рисунок 1.7 – Микрофотография нанопорошка оксида алюминия, полученного взрывом проволоки [24]

У реальных наночастиц форма далека от равновесной и зависит от способа их получения. Порошки, получаемые методами испарения-конденсации, чаще всего бывают сферической формы. К получению частиц неправильной осколочной формы приводит измельчение в шаровой мельнице. В случае химических методов возможно образование частиц игольчатой (рисунок 1.8, а), чешуйчатой (рисунок 1.8, б) формы [23].

Одной из отличительных особенностей наноматериалов является наличие у них развитой поверхности [23, 25].

Массивные наноматериалы содержат в структуре большое количество границ зерен, которые влияют определенным образом на формирование их физико-химических и механических свойств. Границы зерен представляют собой разупорядоченные, по сравнению с соседними зернами, двумерные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний –  $(0,5 \div 1)$  нм [23].

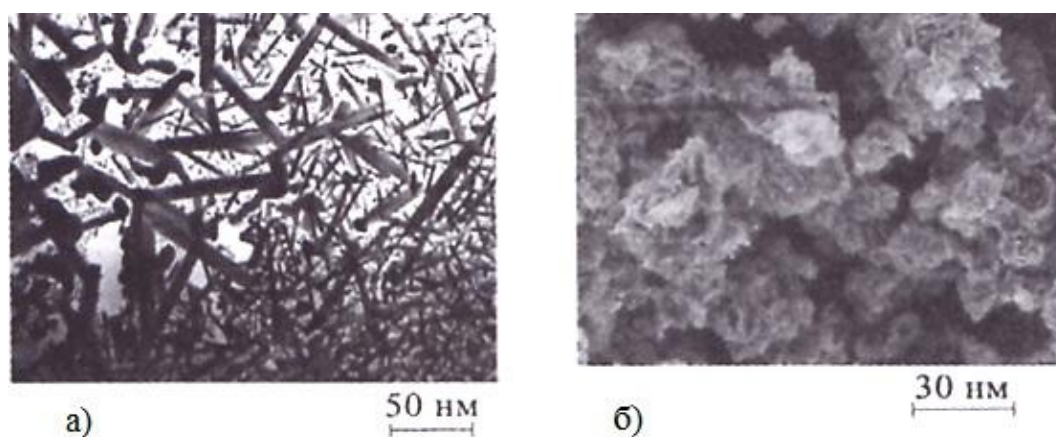


Рисунок 1.8 – Микрофотографии наночастиц: а – оксида железа; б – оксида никеля в результате измельчения в шаровой мельнице [23]

В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит два компонента, различающихся по структуре: упорядоченные зерна (кристаллиты) размером (5÷20) нм и межкристаллитные границы шириной до 1 нм. Все кристаллиты имеют одинаковую структуру и отличаются только своей кристаллографической ориентацией и размерами. Структура границ раздела определяется типом межатомных взаимодействий и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Разная ориентация соседних кристаллитов приводит к некоторому уменьшению плотности вещества в границах раздела. Кроме того, атомы, принадлежащие границам раздела, имеют иное ближайшее окружение, чем атомы в кристаллитах [22].

Важной характеристикой наноматериала является величина удельной поверхности [23], определяющая активность протекания физико-химических процессов, многие технологические свойства, взаимодействие с окружающей средой и т.д. Удельной поверхностью  $S_{уд}$  называют площадь, которую имеет 1 грамм (или килограмм) того или иного вещества. Уменьшение диаметра частиц при прочих равных условиях увеличивает  $S_{уд}$ . Сфероидизация уменьшает удельную поверхность, поскольку шар имеет минимальную поверхность при данной дисперсности материала. Соответственно, изменение формы частиц при сохранении их размеров приводит к увеличению  $S_{уд}$ .

В свою очередь, так называемая развитость поверхности (рисунок 1.9) может многократно увеличить значение удельной поверхности материала.

Кроме всего перечисленного выше, наличие развитой поверхности у наноматериалов дает большой вклад и в другие их свойства. Например, неаддитивность термодинамических функций, связанная с вкладом границ раздела фаз и учитываемая введением поверхностной энергии, приводит к размерным эффектам термодинамических величин [22].

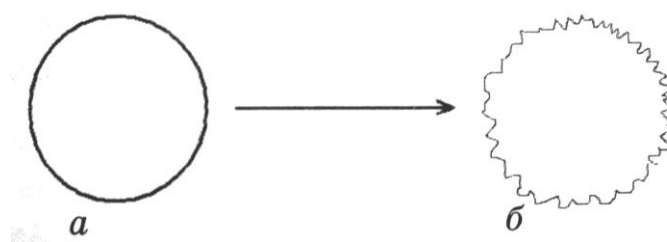


Рисунок 1.9 – Развитость поверхности наночастиц: а – сферическая частица с гладкой поверхностью; б – частица с развитой поверхностью с формой, близкой к сферической [23]

**Особенности нанолюминофоров.** В нанолюминофорах уменьшение размера частиц и переход от объемного материала с зонной структурой к отдельным электронным уровням, а также ограничение длины свободного пробега носителей заряда приводит к появлению новых оптических переходов, изменению энергии переходов и времени свечения.

Для наноструктурных диэлектрических материалов характерен сдвиг спектральных полос в сторону люминесценции больших энергий квантов с уменьшением размера частиц – «голубой сдвиг» [26].

Известно, что в наноструктурных материалах происходит уширение полос поглощения и свечения. Ширина полосы спектра обусловлена действием двух факторов: рассеянием электрона на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононным взаимодействием. Основной вклад вносят процессы рассеяния электронов, который определяется долей поверхности и пропорционален  $\sim 1/R$ . Вклад от электрон-фононного взаимодействия соответствует  $\sim 1/R^2$  [26]. Таким образом, изменение ширины линии  $\Delta U$  можно описать следующей формулой:

$$\Delta U = h\nu_e/R + \varphi(R)/R^2, \quad (1.12)$$

где  $\nu_e$  - кинетическая скорость свободных носителей заряда;  $h$  - постоянная Планка;  $\varphi(R)$  - функция, зависящая от размера частиц;  $R$  - размер частиц. Значения изменения ширины линии свечения в данной формуле представлены в эВ. На основе экспериментальных данных функцию  $\varphi(R)$  в формуле для расчета изменения ширины линии свечения (1.12) приняли равной единице.

Наноматериалам присуще изменение времени  $\tau$  релаксации возбуждения, которое описывается формулой [26]:

$$1/\tau = a \cdot R^\alpha / \tau_b + b \cdot \nu_e / R, \quad (1.13)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы,  $\tau_b$  - время релаксации в массивном материале,  $\nu_e$  - кинетическая скорость свободных носителей заряда,  $R$  - размер частицы.

В наноструктурных образцах исследуемых материалов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , имеющих развитую поверхность (большая величина отношения площади поверхности к объему матрицы) быстрые излучательные релаксации вызываются поверхностными аналогами известных центров свечения.



**Основные центры люминесценции в  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Рассмотрим дефекты и центры люминесценции в диоксиде кремния и анионо-дефектном оксиде алюминия.

*Диоксид кремния* является широкозонным оксидным диэлектриком ( $E_g = 9$  эВ), в котором каждый атом кремния координирован четырьмя атомами кислорода ближайшего окружения и образует тетраэдр  $[\text{SiO}_{4/2}]$  (рисунок 1.10). Длина связи Si-O в  $\alpha$ -кварце составляет  $0,005 \text{ \AA}$  [16].

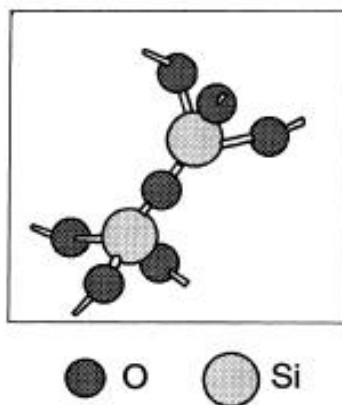


Рисунок 1.10 – Идеальная кристаллическая решетка  $\text{SiO}_2$  [27]

Дефекты в диоксиде кремния в зависимости от степени локализации в кристаллической решетке можно условно разделить на три группы [28]. К первой группе относятся дефекты, свойства которых обусловлены взаимодействиями внутри тетраэдра  $[\text{SiO}_{4/2}]$ : дефекты со свободной связью, дырочный центр немостикового кислорода, пероксидный радикал, трехкоординатный атом кремния (поверхностный  $E'$ -центр) и двухкоординатный атом кремния (модель для кислородно-дефицитного центра II (КДЦ (II))). Ко второй группе можно отнести те дефекты, свойства которых определяются взаимодействиями между двумя соседними тетраэдрами  $[\text{SiO}_{4/2}]$ :  $E'$ -центр (кислородная вакансия с захваченной дыркой), свободная диамагнитная вакансия, предложенная в качестве модели для КДЦ (II). К третьей группе относятся дефекты, свойства которых определяются взаимодействиями между тремя или более тетраэдрами  $[\text{SiO}_{4/2}]$ : кислородная дивакансия, связанная кислородная вакансия (альтернативная модель КДЦ (II)),  $E'$ -центр, если учитывается слабая сверхтонкая линия в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [27].

Дефекты первой группы не наблюдаются в  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  по причине стерических ограничений. Действительно, внутренние дефекты, такие как дырочный центр немостикового кислорода, пероксидный радикал и КДЦ (II), которые доминируют в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра оптического поглощения кварцевого стекла, свойственны только стеклообразному состоянию. Исключение составляет тот случай, когда  $\alpha$ -кварц облучают быстрыми частицами, как правило, нейтронами, способными создать аморфизованные микрообласти и микропоры в каскадах смещений.

Дефекты второй группы можно наблюдать как в стеклах, так и кристаллах диоксида кремния.

Доминирующим видом оптических центров в кристалле  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> являются кислородно-дефицитные дефекты типа E' и КДЦ, присутствующие в более низкой концентрации [27].

В диоксиде кремния основными центрами свечения являются кислородно-дефицитные центры (КДЦ). Природа КДЦ не до конца установлена. Существует множество точек зрения на этот счет. Среди них можно выделить представление о данных центрах как о нерегулярных связях  $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$ ,  $\equiv \text{Si} - \text{Ge} \equiv$ ,  $\equiv \text{Ge} - \text{Ge} \equiv$ , что соответствует модели дефектов типа нейтральной моновакансии кислорода – КДЦ (I) [28]. С точки зрения другого подхода, КДЦ представляют собой двухкоординированные атомы кремния (силиленовые центры = Si:) или германия (= Ge:), другими словами, дивакансии кислорода – КДЦ (II) [27]. Кроме того, различают кремниевые и германиевые КДЦ.

Центры типа КДЦ (I) имеют полосу поглощения 7,6 эВ, которая соответствует переходу  $S_0 \rightarrow S_2$ . Переходу  $S_0 \rightarrow S_1$  соответствуют полосы поглощения 5 эВ ( $\alpha$ -полоса) и 5,15 эВ ( $\beta$ -полоса), которые относят к центрам типа КДЦ (II).

Основные параметры люминесценции наиболее активных центров в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> представлены в таблице 1.1 [27, 28].

Таблица 1.1 – Основные параметры люминесценции КДЦ в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

Параметр	Активные центры			
	$\alpha$ -КДЦ (II)		$\beta$ -КДЦ (II)	
$h\nu_{\text{изл}}$ , эВ	2,70	4,45	3,10	4,30
FWHM, эВ			(0,34-0,38) эВ	
$\tau$	0,91 мс	7,86 нс	0,36 мс	31,00 мс

При воздействии высокоэнергетических нейтронов, электронов на *образцы оксида алюминия* или при термохимической обработке в исследуемом соединении происходит нарушение стехиометрического состава и образование вакансий (собственных дефектов) [29, 30].

В рассматриваемых кристаллах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными собственными дефектами являются F- и F<sup>+</sup>-центры свечения – наиболее изученные типы дефектов в данном материале, хотя их строение и спектральные свойства нельзя считать окончательно установленными. В основе указанных центров свечения лежит кислородная (анионная) вакансия (рисунок 1.11), которая стабильна в состоянии с одним или двумя захваченными электронами [31]

На рисунке 1.12 представлена схема энергетических уровней F- и F<sup>+</sup>-центров в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В указанной схеме F-центр – вакансия кислорода, захватившая два электрона; F<sup>+</sup>-центр – вакансия кислорода с одним захваченным электроном.

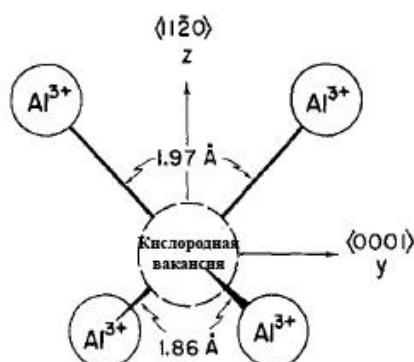


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение F-центра в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [32]

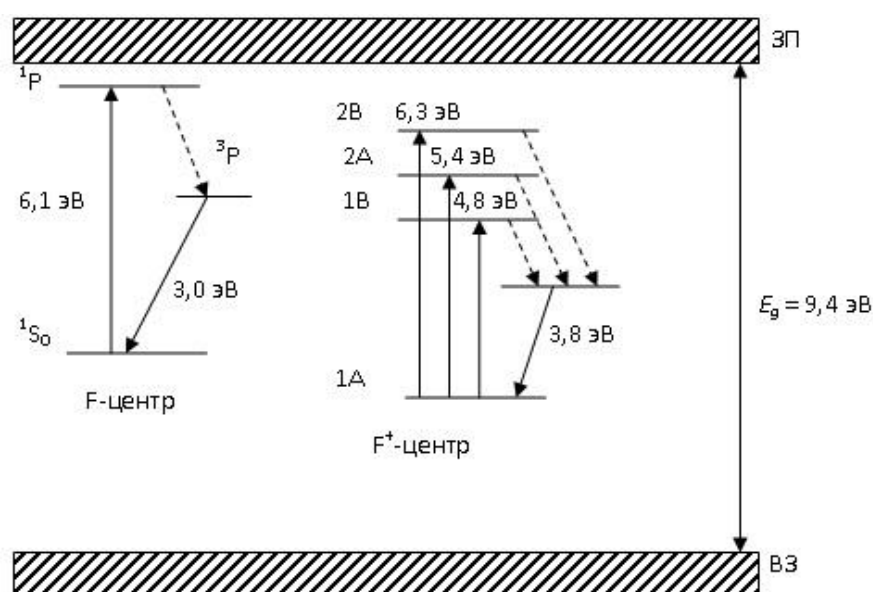


Рисунок 1.12 – Схема энергетических уровней и переходов в электронных центрах в анионно-дефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [31]

Возбуждение ультрафиолетом F-центра в полосе поглощения 6,1 эВ вызывает люминесценцию с максимумом полосы при 3,0 эВ (410 нм) (триплет - синглетный переход  ${}^3P \rightarrow {}^1S_0$ ) [33]. Возбужденное состояние F<sup>+</sup>-центра расщеплено на три состояния. Это можно объяснить влиянием кристаллического поля вследствие низкой симметрии центра ( $C_2$ ). Переходам из основного состояния в вырожденное *p*-подобное возбужденное состояние соответствуют полосы поглощения 4,8, 5,4 и 6,3 эВ. При возбуждении фотонами F<sup>+</sup>-центра в указанных полосах поглощения происходит свечение при 3,8 эВ (320 нм) – синглет-синглетный переход  $1B \rightarrow 1A$  [32].

В  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащем анионные вакансии, реализуются следующие преобразования центров, вызывающие люминесценцию - свечение F-центра:  $\bar{e} + F^+ \rightarrow F^* \rightarrow F$  (3,0 эВ); свечение F<sup>+</sup>-центра:  $h^+ + F \rightarrow F^{+*} \rightarrow F^+$  (3,8 эВ) [33]. Наиболее подробное описание данных дефектов и их оптических свойств приведено в работах [16].

Кроме того, при высокотемпературной обработке образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с высоким содержанием F-центров или при воздействии на него нейтронами [34, 35] возникают F<sub>2</sub>-агрегатные центры. К

ним относятся  $F_2^{2+}$ -,  $F_2^{+}$ -,  $F_2$ -центры, которые представляют собой кислородные дивакансии, захватившие два, три и четыре электрона, соответственно [31, 32, 35].

Наряду с собственными дефектами в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  присутствуют примесные дефекты, которые существенным образом влияют на радиационно-оптические и люминесцентные свойства исследуемого материала. Наиболее часто встречаются примеси хрома, титана, магния, железа [1-3, 14, 15, 17, 32, 33, 36-43], которые замещают ионы алюминия  $Al^{3+}$ . Примеси могут присутствовать в анионо-дефектном оксиде алюминия в качестве случайных неконтролируемых загрязнений.

В таблице 1.2 приведены основные параметры люминесценции наиболее активных центров в анионо-дефектном  $\alpha$ - $Al_2O_3$  [1-3, 14-17, 31-33, 35-43].

Таблица 1.2 – Основные параметры люминесценции наиболее активных центров в анионо-дефектном  $\alpha$ - $Al_2O_3$

Параметр	Активные центры					
	$F^+$	F	$F_2$	$F_2^+$	$F_2^{2+}$	$Al_i^+$
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$h\nu_{изл}$ , эВ	3,76	2,96	2,4	2,8	2,2; 2,8	2,4
FWHM, эВ	0,36	0,40	0,25	0,12	0,13	0,34
$\tau$	2 нс	34 мс	52 мс	75 нс	0,1 мкс	56 мс

Продолжение таблицы 1.2

Параметр	Активные центры				
	$Cr^{3+}$	$Ti^{3+}$	$Ti^{4+}$		$Fe^{3+}$
<b>1</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
$h\nu_{изл}$ , эВ	1,79	1,75	2,2-2,6		1,845 1,843
FWHM, эВ	<0,005	0,24	-		-
$\tau$	2-4 мс	3,5 мс	1,5-5 мкс		30 мкс 1 мс

## 1.2 Моделирование заряжения диэлектрика под действием электронного пучка

### 1.2.1 Физические модели процессов заряжения

При исследовании структуры и оптических свойств непроводящих образцов (диэлектрические структуры, керамика и т.д.) методами катодолюминесцентной спектроскопии возникают большие трудности. Как уже было отмечено, под действием электронного пучка

происходит заряджение поверхности и приповерхностных слоев указанных материалов. Вместе с тем, процессы локального заряджения диэлектрических материалов используются в некоторых прикладных технологиях как положительный фактор – в запоминающих электронно-лучевых трубках, при разработке элементов памяти и накопителей энергии в электретах [44, 45].

Существует несколько моделей процессов заряджения поверхности непроводящих материалов при облучении электронными пучками средних энергий. Все модельные представления основываются на зависимости степени заряджения поверхности от коэффициента эмиссии, который определяется характеристиками материала мишени и параметров облучения (энергия первичных электронов) [46, 47]. Авторы работ [48, 49, 50] при рассмотрении указанных выше процессов учли только эмиссионные характеристики диэлектриков и возможные токи утечки. Но такое модельное представление противоречит эксперименту и не может объяснить наличие отрицательно заряженного слоя в случае, когда коэффициент эмиссии электронов больше единицы.

Указанные противоречия попробовали объяснить в [51, 52] при развитии электростатической модели образования двойного слоя зарядов при облучении диэлектрика электронным пучком. Согласно этой модели, тонкий, положительно заряженный слой толщиной  $\sim 3\lambda$  ( $\lambda$  – средняя длина свободного пробега вторичных электронов в материале образца) образуется из-за ухода вторичных электронов. Возникновение более протяженного отрицательного подповерхностного слоя объясняется захватом части первичных термализованных электронов на глубокие ловушки диэлектрического материала. Данный подход подтверждается при моделировании процесса взаимодействия электронного пучка с образцом методом Монте-Карло [53, 10] и расчетами на основе саморегулирующегося баланса всех токов при облучении [54, 55, 6].

Во всех рассмотренных выше моделях отсутствуют исследования закономерностей процессов заряджения поверхности и приповерхностных слоев наноразмерных диэлектрических образцах по сравнению с объемным материалом. Но уже в работах [8, 9, 25, 56] учитывались процессы транспорта и эмиссии электронов в образцах диоксида кремния с учетом основных особенностей наноструктурных материалов – наличие многочисленных границ наночастиц, увеличение эффективной массы электронов, уменьшение длины свободного пробега и электронного сродства, изменение глубины поверхностных центров захвата, однако не были рассмотрены процессы заряджения поверхности.

### 1.2.2 Результаты моделирования инжектированного заряда и напряженности электрического поля для $\text{SiO}_2$

На основе описанной в [58] математической модели были проведены расчеты плотности заряда и напряженности электрического поля в  $\text{SiO}_2$  после электронной бомбардировки с энергией электронов  $E_0 = 1$  кэВ, плотностью тока  $j_0 = 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, напряжении на внешней сетке  $U_G = -100$  В при толщине слоя диоксида кремния 100 нм (рисунки 1.13, 1.4, 1.15).

Как видно из рисунка 1.13, до времени от начала бомбардировки  $t \approx 100$  мс общий ток претерпевает сильное изменение, начиная с  $t \geq 3$  с устанавливается стационарное состояние. Основной вклад в формирование общего тока вносят ток вторичных электронов и обратный ток (отраженных электронов и электронов, возвращенных тормозящим полем внешней сетки).

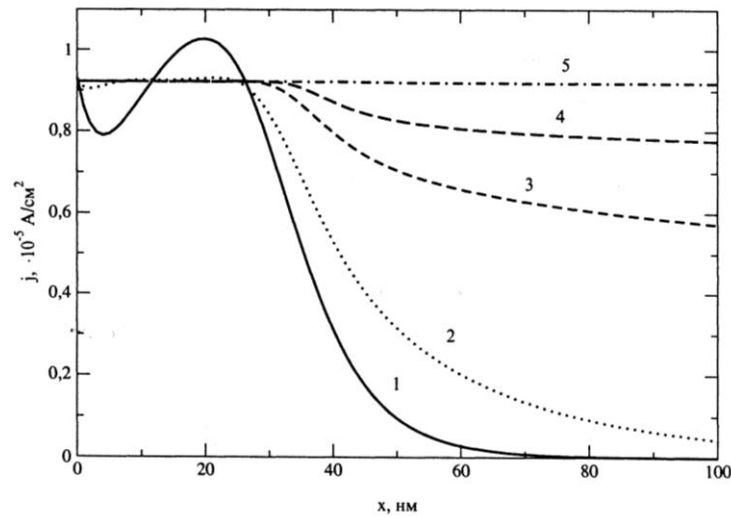


Рисунок 1.13 – Суммарная плотность тока  $j$  в зависимости от времени облучения электронами  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 15 мс, 3 – 50 мс, 4 – 100 мс, 5 –  $> 3$  с [58]

На рисунке 1.14 показан процесс образования «минус-плюс-минус» структуры инжектированного заряда. Поверхность материала заряжается отрицательно, на глубине в диапазоне (5–20) нм формируется область положительного заряда, а максимальная плотность отрицательного заряда создается на глубине (30–40) нм в зависимости от длительности облучения. С увеличением времени бомбардировки возрастает ток вторичных электронов, что вызывает рост заряда в положительной области и смещение дальней границы зоны к разделу диэлектрик – подложка. Первая зона отрицательного заряда соответствует средней длине пробега электронов для  $\text{SiO}_2$   $\lambda_{E_0} \approx 50 \text{ \AA}$  [59].

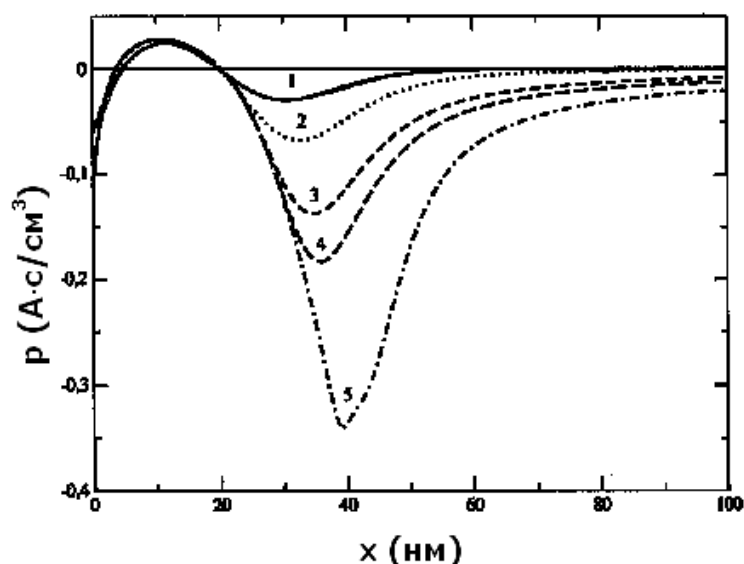


Рисунок 1.14 – Изменение объемной плотности заряда  $\rho$  в зависимости от времени облучения электронами  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 15 мс, 3 – 50 мс, 4 – 100 мс, 5 –  $\infty$  с [58]

Рисунок 1.15 показывает распределение электрического поля, возникающего в диэлектрическом материале при электронной бомбардировке. В диапазоне глубины эмиссионного слоя (0–20) нм напряженность поля меньше 0,1 МВ/см, а при увеличении глубины начинает резко возрастать. В результате создается сильное отрицательное электрическое поле, которое на границе  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  достигает значения  $2,3 \cdot 10^6$  В/см. При этом, чем больше время облучения, тем выше напряженность поля, возникающая в слое диэлектрика.

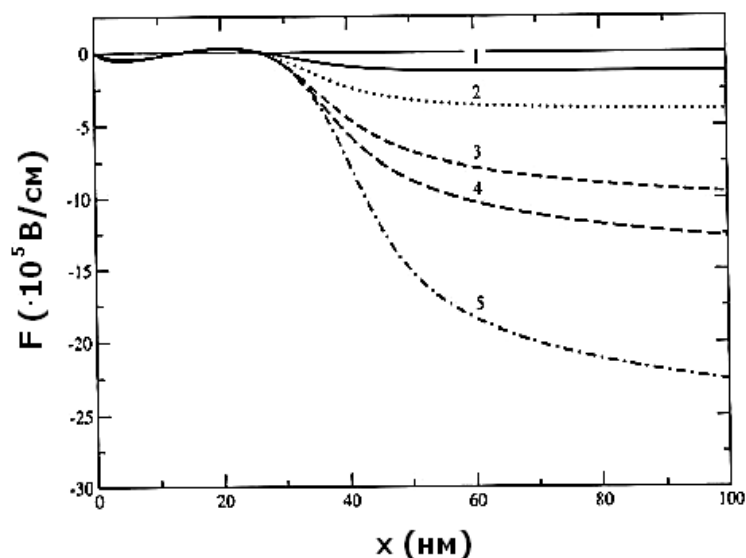


Рисунок 1.15 – Зависимость напряженности электрического поля от времени облучения электронами: 1 – 5 мс, 2 – 15 мс, 3 – 50 мс, 4 – 100 мс, 5 –  $\infty$  с [58]

### **Выводы и постановка задач исследований**

По результатам проведенного анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1 Изучение процессов заряжения диэлектрических материалов является актуальной научной задачей, имеющей фундаментальное и прикладное значение. При этом особое внимание уделено диоксиду кремния и анионо-дефектному оксиду алюминия в связи с их широким практическим применением.

2 Физически обоснованы и аналитически описаны процессы заряжения поверхности и приповерхностных слоев кристаллических диэлектриков при электронной бомбардировке указанных объектов. Разработаны модели для расчета профиля инжектированного заряда, напряженности электрического поля, спектров люминесценции и других физических величин. Однако до настоящего времени не исследованы указанные процессы в наноразмерных диэлектрических структурах.

3 Влияние на катодолюминесценцию процессов заряжения поверхности и приповерхностных слоев оксидов алюминия и кремния под действием электронного пучка практически не изучено. Отсутствуют исследования изменений катодолюминесценции в наноразмерных оксидных структурах алюминия и кремния по сравнению с объемным материалом.

4 Существует несколько моделей для компьютерных расчетов процессов заряжения поверхности диэлектрических материалов при облучении электронными пучками средних энергий, однако в них не учтено влияние особенностей наноструктурного состояния.

5 Разработаны физические модели внутрицентральной и рекомбинационной люминесценции широкозонных диэлектриков, подтвержденные экспериментально. Однако моделированию кинетики затухания катодо- и фотолюминесценции посвящено мало работ, для наноструктурных материалов такие исследования отсутствуют.

6 Требуют усовершенствования компьютерные методики выделения элементарных спектральных полос из уширенных и перекрывающихся полос люминесценции наноструктурных материалов с целью их идентификации.

Из анализа литературных данных и с учетом цели диссертационной работы сформулированы задачи исследования:

1 Развить физическую модель процессов заряжения наноструктурных широкозонных оксидов при воздействии пучка электронов. Усовершенствовать физические модели катодо- и фотолюминесценции с учетом наноструктурного состояния исследуемых образцов.

2 Разработать алгоритмы расчета и программы для моделирования изучаемых процессов.



3 Провести моделирование заряжения поверхности и приповерхностных слоев в исследуемых наноструктурных оксидах при варьировании размеров наночастиц и условий возбуждения. Изучить влияние заряжения на кинетику затухания люминесценции, возбужденной импульсным электронным пучком.

4 Рассчитать спектрально-кинетические параметры катодо- и фотолюминесценции в наноструктурных оксидах алюминия и кремния при варьировании размеров наночастиц и условий возбуждения. Провести сравнение с монокристаллами.

5 Найти и обосновать общие закономерности заряжения, а также изменений свойств импульсной катодо- и фотолюминесценции в наноразмерных оксидах алюминия и кремния.

## Глава 2. РАЗВИТИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМОВ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ЗАРЯЖЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

### 2.1 Особенности процессов переноса заряда в наноструктурных диэлектриках

В рассматриваемой нами модели процессов заряжения наноструктурных широкозонных оксидов после электронной бомбардировки, а также затухания импульсной катодо- и фотолюминесценции наноструктурных диэлектриков учитываются как процессы, присущие кристаллам, так и новые эффекты. Поэтому при моделировании заряжения и кинетики затухания рассматриваемых видов люминесценции в наноструктурных оксидах целесообразно вначале разработать и апробировать соответствующие модели для объемных кристаллов, а затем учесть особенности энергетической глубины центров захвата, фононного спектра и зависимости наноструктурного состояния (рассеяние электронов на границах наночастиц, изменение длины свободного пробега и эффективной массы электрона, ширины запрещенной зоны, ширины линии свечения и времени релаксации электронных возбуждений).

**Процессы рассеяния электронов на границах наночастиц.** Различие свойств наноструктурных и монокристаллических образцов связано с малой величиной кристаллитов и очень сильно развитыми границами раздела наноматериалов. Электроны, двигаясь в наноструктуре, испытывают многократные столкновения с указанными границами, что приводит к потере их энергии. Для перехода электрона в другую наночастицу необходимо, чтобы его энергия  $E$  была больше величины потенциального барьера на границе наночастицы  $\chi_B$  с учетом угла рассеяния  $\theta$ . Если энергия недостаточна для преодоления барьера на границе нанокристалла, электрон отражается от нее и, рассеиваясь на фононах, термализуется. Вероятность прохождения электрона  $W_B$  через границу определяется по формуле [56]:

$$W_B = \frac{4 \left( 1 - \frac{\chi_B}{E \cdot \cos^2 \theta} \right)^{1/2}}{\left[ 1 + \left( 1 - \frac{\chi_B}{E \cdot \cos^2 \theta} \right)^{1/2} \right]^2}, \text{ при } E \cdot \cos^2 \theta \geq \chi_B. \quad (2.1)$$

**Изменение энергетической глубины центров захвата.** В наноструктурных материалах происходит существенный рост концентрации поверхностных центров захвата электронов, связанный с увеличением числа границ наночастиц с высоким уровнем дефектности [13]. При электронной бомбардировке значительная часть электронов будет захватываться на указанные центры. Поверхностные состояния имеют энергии, отличные от массивных твердых тел. Одна из причин – это нарушение трехмерной периодичности на поверхности. По приведенной ниже

формуле можно произвести оценку изменения энергии поверхностных уровней захвата по сравнению с объемными [26]:

$$\Delta E_s = (1 - \beta) \cdot E_g / 2, \quad (2.2)$$

где  $\beta = M_s / M_v$  – отношение поверхностной и объемной констант Маделунга.

Согласно экспериментальным данным величина  $\Delta E_s$  для  $E'$ -центров в диоксиде кремния составляет приблизительно (0,45-0,6) эВ [57], т.е. поверхностные ловушки имеют энергетическую глубину больше по сравнению с кристаллом. В других материалах (InSb, GaAs, ZnS, NaCl, CsCl) имеет место обратный эффект [60].

**Изменение фононного спектра.** Известно, что облучение диэлектриков вызывает их заряджение. При этом в диэлектрике формируется электрическое поле, тянущее электроны к поверхности, которая, как правило, заряжается положительно. Электроны, делокализованные из ловушек в результате туннелирования или ионизации, движутся в объеме, взаимодействуя с фононами.

Переход в наноструктурное состояние вещества должен сопровождаться изменениями в фононном спектре. Особенности фононного спектра наноматериала обусловлены наличием большого числа поверхностных атомов. Атомы на поверхности частиц слабее связаны с кристаллической решеткой и, следовательно, частоты их колебаний меньше. В результате низкочастотные моды колебаний оптических и акустических фононов могут исчезать, а высокочастотные смещаться в сторону меньших значений [26].

Этот вывод подтверждают результаты изучения [22] массивного монокристаллического Si и порошка того же Si методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Функции распределения частот для мелкого порошка и массивного кремния заметно отличались. Метод рассеяния нейтронов был использован также для получения фононных спектров частиц MgO ( $D \sim 11,16$  нм и 23 нм) и TiN ( $D \sim 30$  нм) и массивных образцов MgO и TiN [22].

Фононные взаимодействия неизбежно испытывают влияние эффекта размерного ограничения в наноструктурах. Это явление в некоторой мере сходно с эффектом запирания электрона в квантовой яме. Эффект размерного ограничения фононов в наноструктурах приводит к сокращению их фазового пространства. Поэтому очевидно, что в наноструктурах этот эффект будет оказывать влияние на взаимодействие фононов с носителями. Следует отметить, что представление фонона в виде плоских волн не применимо для наноструктуры [61].

**Размерные зависимости свойств наноматериала.** При последовательном уменьшении размера частиц наноматериала можно наблюдать изменение какого-либо из его свойств. Данное явление связано с соизмеримостью геометрических размеров материала с характерной длиной одного из физических свойств, например, длиной свободного пробега носителей заряда, длиной

волны де Бройля, длиной пути диффузии. При увеличении доли поверхностных эффектов также можно наблюдать изменение свойств материалов. Размерные эффекты могут быть описаны в классическом и квантовом приближениях. Обнаружено, что при уменьшении линейных размеров наночастиц до величины, при которой еще не проявляются квантовые эффекты, практически все физические свойства веществ изменяются вследствие классического размерного эффекта.

Возникновение квантовых размерных эффектов наблюдается, когда геометрические параметры наночастиц становятся сравнимы с длиной волны де Бройля  $\lambda$  электронов [23]:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot V}, \quad (2.3)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $V$  – скорость электрона.

Во многих исследованиях квантовый размерный эффект наблюдался в изменении свойств материалов с величиной структурных составляющих в нанодиапазоне.

Для  $\text{SiO}_2$  длина свободного пробега электронов составляет (0,1–4) нм, а длина волны де Бройля – (0,05–2) нм, т.е. квантовые эффекты в наибольшей степени будут проявляться при размере наночастиц меньше 5 нм [23].

Из основных характеристик, на которые влияет размер частиц, можно выделить следующие:

**Длина свободного пробега и эффективная масса электрона.** Под длиной свободного пробега понимают расстояние, которое проходит электрон между двумя последовательными актами рассеяния. Ее величина обусловлена взаимодействием электронов, движущихся под действием электрического поля, с границами наночастиц, [23]. При взаимодействии электроны изменяют свою энергию и направление движения, и, следовательно, длина их свободного пробега будет ограничена размером нанокристаллов. Таким образом, уменьшение длины свободного пробега электронов в наноструктурах обусловлено ограничением их распространения в одном или нескольких измерениях [62].

Расстояние, пройденное электроном между взаимодействиями, можно вычислить по формуле [11]:

$$l = \sqrt{\frac{2E}{m^*}} \Delta t, \quad (2.4)$$

где  $\Delta t$  – интервал времени между взаимодействиями,  $m^*$  – эффективная масса электрона.

Уменьшение длины свободного пробега может привести к изменению эффективной массы электрона в наноструктурах [11]:

$$m_n^* = \left(1 + \frac{D^*}{D}\right) \cdot m_{kp}^*, \quad (2.5)$$

где  $D$  – размер наночастиц в нм;  $D^*$  – константа, равная 1 нм.

Таким образом, в наночастицах с относительно большим размером частиц, например 20 нм, эффективная масса  $m_n^* = 1.05 \cdot m_{кр}^*$ , т.е. близка к эффективной массе электрона в кристалле, а в малых частицах размером 1 нм эффективная масса электрона  $m_n^* = 2 \cdot m_{кр}^*$

**Изменение ширины запрещенной зоны.** Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно больше ширины запрещенной зоны в объемном материале. Отсюда следует, что переход в нанокристаллическое состояние материала должен сопровождаться смещением полосы фундаментального поглощения в высокочастотную область. Поэтому в наноструктурах по сравнению с кристаллическими аналогами происходит изменение ширины запрещенной зоны по следующей формуле [22, 26, 63]:

$$\Delta E = E'_g - E_g = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2 \cdot \mu \cdot R_C^2}, \quad (2.6)$$

где  $E'_g$  и  $E_g$  – ширина запрещенной зоны в размерно-ограниченной структуре и в объемном кристалле;  $\mu$  – эффективная масса пары электрон-дырка;  $R_C$  – радиус нанокристалла.

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_h}{m_e + m_h}, \quad (2.7)$$

где  $m_e$  – эффективная масса электрона ( $m_e = m_0$ ),  $m_h$  – эффективная масса дырки ( $m_h = 10m_0$ ).

Из формулы (2.6) следует, что при уменьшении размера наночастиц величина  $\Delta E$  будет расти, следовательно, ширина запрещенной зоны в размерно-ограниченной структуре будет также увеличиваться, например, для наночастиц CdTe диаметром 4 нм и 2 нм ширина запрещенной зоны увеличилась с 1,5 эВ до 2,0 эВ и 2,8 эВ соответственно [64]. Авторы работы [65] показали, что значение ширины запрещенной зоны для наноструктуры с величиной зерна  $30 \div 50$  нм увеличилось по сравнению со значением ширины запрещенной зоны для кристалла примерно на 2,7 %. Это расширение запрещенной зоны при переходе от микро- к наноразмерам может быть связано с отсутствием в кристалле эффектов поля [65].

Выше были отмечены параметры, влияющие на транспорт электронов и процессы люминесценции. Однако существуют и другие особенности наноструктурного состояния. Известно, что в наноматериалах изменяются такие параметры, как диэлектрическая проницаемость, температура Дебая, температура плавления, работа выхода электрона и др. [23, 26].

## 2.2 Математическая модель и алгоритм расчета заряжения наноструктурных диэлектриков при электронной бомбардировке

При электронной бомбардировке с энергией электронов (1–10) кэВ в приповерхностном слое диэлектриков происходит образование «плюс-минус» структуры инжектированного заряда (рисунок 1.5). Одновременно в диэлектрике формируется сильное электрическое поле с напряженностью до нескольких МВ/см [11].

Математическое описание физической модели процессов заряжения диэлектриков при электронной бомбардировке, описанной в главе 1 (п. 1.1.1), основано на расчете величины различных токов, сопровождающих воздействие электронного пучка. Среди них токи первичных (PE) и вторичных (SE) электронов, токи Пула-Френкеля (PF) и Фаулера-Нордгейма (FN), дырочный (H) и обратный (G) токи. Плотности указанных токов определяются соотношениями, описанными в работе [6]. При этом плотность суммарного тока вычисляется по формуле:

$$j(x) = j_{PE}(x) + j_{SE}(x) + j_{PF}(x) - j_{FN}(x) - j_H(x) + j_G(x), \quad (2.8)$$

где  $x$  – глубина приповерхностного слоя образца.

**Ток первичных электронов.** Плотность тока первичных электронов в зависимости от глубины диэлектрического слоя и начальной энергии первичных электронов  $E_0$ , а также от плотности тока электронного луча  $j_0$  вычисляется по формуле [66]:

$$j_{PE}(x, E_0) = j_0 \cdot (1 - \eta) \cdot \exp \left[ -4.605 \cdot \left( \frac{x}{R(E_0, z)} \right)^{p(z)} \right], \quad (2.9)$$

где  $\eta$  – коэффициент обратного рассеяния;  $p$  – параметр трансмиссии;  $R$  – максимальная глубина проникновения заряда, которая рассчитывается [67, 68]:

$$R(\text{Å}) = 900 \cdot \rho_0^{-0.8} \cdot E_0^{1.3} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_0 \leq 10 \text{ кэВ}, \quad (2.10)$$

$$R(\text{Å}) = 450 \cdot \rho_0^{-0.9} \cdot E_0^{1.7} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_0 > 10 \text{ кэВ}, \quad (2.11)$$

где  $\rho_0$  – удельная плотность материала и для анионо-дефектного оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  данная величина составляет  $3,98 \text{ г/см}^3$ , а для  $\alpha\text{-SiO}_2$  удельная плотность материала равна  $2,2 \text{ г/см}^3$ . Числовые константы в уравнениях (2.10) – (2.11) указаны для значений  $E_0$  в кэВ,  $R$  в Å.

**Ток вторичных электронов.** Плотность тока вторичных электронов определяется разностью плотности тока  $j_{ST}$ , направленного к подложке (ток трансмиссии), и плотности тока в направлении к поверхности  $j_{SR}$  (ток ремиссии) [6]:

$$j_{SE}(x, E_0, \{F'\}) = j_{ST} - j_{SR}. \quad (2.12)$$

Плотности токов  $j_{ST}$  и  $j_{SR}$  рассчитываются с учетом интенсивности образования внутренних вторичных электронов  $g_i(x, E_0)$ , влияния внутреннего электрического поля  $W_{ET}^{ER}(\Delta x, F)$  и вероятности захвата электронов дырками  $W_{EH}(\Delta x, \rho_H)$  [6]:

$$j_{ST}^{SR}(x) = \left[ j_{ST}^{SR}(x \pm \Delta x) + \frac{1}{2} j_0 g_i(x, E_0) \cdot \Delta x \right] \cdot W_{ET}^{ER}(\Delta x, F) \cdot W_{EH}(\Delta x, \rho_H), \quad (2.13)$$

Знак «+» соответствует току ремиссии, а «-» – трансмиссии. Интенсивность образования внутренних вторичных электронов  $g_i(x, E_0)$  зависит от энергетических потерь  $dE/dx$  рассеянных первичных электронов в твердом теле и энергии возбуждения вторичного электрона  $E_i$  [6]:

$$g_i(x, E_0) = \alpha \cdot \frac{1}{E_i} \cdot \frac{dE}{dx}. \quad (2.14)$$

В связи с тем, что перенос энергии происходит в основном за счет неупругого взаимодействия со свободными электронами и электронами валентной зоны, то коэффициент пропорциональности  $\alpha$  равен  $\approx 1$ . Энергия возбуждения вторичных электронов определяется шириной запрещенной зоны материала:  $E_i \approx (3 \cdot E_g + 1)$  эВ [69]. Согласно [70], величина  $dE/dx$  равна:

$$\frac{dE}{dx}(x, E_0) = 1.544 \cdot \frac{E_0}{R(E_0)} \cdot \exp \left[ -7.5 \cdot \left( \frac{x}{R(E_0)} - 0.3 \right)^2 \right]. \quad (2.15)$$

Влияние внутреннего электрического поля вычисляется из соотношения [6, 71]:

$$W_{ET}^{ER}(\Delta x, F) = \exp \left( - \frac{\Delta x}{\lambda_{E_0} \cdot \exp(\mp \beta_E F(x))} \right). \quad (2.16)$$

где знак «-» соответствует току ремиссии, а «+» – трансмиссии;  $\lambda_{E_0}$  – средняя длина дрейфа электронов в отсутствии поля,  $\beta_E$  – константа.

Вероятность рекомбинации с дырками равна [71, 72]:

$$W_{EH}(\Delta x, \rho_H) = \exp \left( - \frac{\rho_H}{e} S_{EH} \cdot \Delta x \right), \quad (2.17)$$

где  $S_{EH}$  – сечение захвата электронов дырками,  $e$  – заряд электрона,  $\rho_H$  – объемная плотность положительного заряда.

Выражение для дополнительного обратного тока имеет вид [6, 73]:

$$j_{ST}(x=0) = b \cdot j_{SR}(x=0) \cdot \left[ 1 - \exp \left( \frac{U_G - U_S}{U_{SE}} \right) \right], \quad (2.18)$$

где  $b$  – коэффициент отражения,  $U_S$  – потенциал на поверхности,  $U_{SE}$  – потенциал, соответствующий средней кинетической энергии вышедших вторичных электронов.

**Ток Пула-Френкеля.** Плотность тока Пула-Френкеля рассчитывается аналогично плотности тока вторичных электронов [6]:

$$j_{PF}(x, E_0, \{F'\}) = j_{PFT} - j_{PFR}, \quad (2.19)$$

$$j_{PFT}(x) = \left[ j_{PFT}(x - \Delta x) + \frac{1}{2} \rho_{eff} \cdot f_{th} \cdot W_{PF} \cdot \Delta x \right] \cdot W_{ET}(\Delta x, F) \cdot W_{EH}(\Delta x, \rho_H), \quad (2.20)$$

$$j_{PFR}(x) = \left[ j_{PFR}(x + \Delta x) + \frac{1}{2} \rho_{eff} \cdot f_{th} \cdot W_{PF} \cdot \Delta x \right] \cdot W_{ER}(\Delta x, F) \cdot W_{EH}(\Delta x, \rho_H). \quad (2.21)$$

где  $W_{ET,R}(\Delta x, F)$  и  $W_{EH}(\Delta x, \rho_H)$  определяются по формулам (2.16) и (2.7);  $f_{th}$  – частотный коэффициент термической активации;  $\rho_{eff} = eC_t(1 - \exp(\gamma\rho_n))$  при  $\rho_n < 0$ ;  $C_t$  – пространственная концентрация ловушек;  $\gamma$  – коэффициент; выражение  $(1 - \exp(\gamma\rho_n))$  отражает степень заполнения ловушек при данном отрицательном заряде  $\rho_n$ ;  $W_{PF}$  – вероятность выхода электронов из ловушек, равная [74]:

$$W_{PF}(E_d, F) = \exp\left(-\frac{E_d - 2\beta F^{1/2}}{kT}\right), \quad (2.22)$$

где  $E_d$  – энергетическая глубина ловушки;  $T$  – температура;  $k$  – постоянная Больцмана,  $\beta = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon}\right)^{1/2}$ .

**Дырочный ток.** При моделировании дырочного тока опирались на баллистическую модель транспорта дырок через заряженные слои диэлектрика. Такое описание процессов аналогично описанию транспорта вторичных электронов [6].

При расчетах учитывалось, что существование зоны положительного заряда в приграничной Si-SiO<sub>2</sub> области в необлученном SiO<sub>2</sub> слое.

Плотность дырочного тока вычисляется с учетом дырочного тока в направлении к поверхности  $j_{HR}$  и дырочного тока в обратном направлении  $j_{HT}$  [6]:

$$j_H(x, E_0, \{F'\}) = j_{HT} - j_{HR}, \quad (2.23)$$

где

$$j_{HT}^{HR}(x) = \left[ j_{HT}^{HR}(x \pm \Delta x) + \frac{1}{2} j_0 g_i(x, E_0) \cdot \Delta x \right] \cdot W_{HT}^{HR}(\Delta x, F) \cdot W_{HE}(\Delta x, \rho_E) \cdot W_{HH}(\Delta x, \rho_H), \quad (2.24)$$

В уравнении (2.24) знак «+» соответствует току ремиссии, а «-» – трансмиссии;  $g_i(x, E_0)$  вычисляется по формуле (2.14) аналогично случаю расчета плотности тока вторичных электронов; множитель  $W_{HT,R}(\Delta x, F)$  учитывает влияние электрического поля на движение дырок со средней длиной дрейфа дырок в отсутствии поля  $\lambda_{H_0}$  и константой  $\beta_H$ , аналогично  $W_{ET,R}(\Delta x, F)$ ;



множитель  $W_{HE}(\Delta x, \rho_E)$  определяет вероятность захвата дырок электронами с объемной плотностью отрицательного заряда  $\rho_E$ , аналогично  $W_{EH}(\Delta x, \rho_H)$ ; и множитель  $W_{HH}(\Delta x, \rho_H)$  – вероятность захвата дырок на ловушки, вычисляемую по формуле [6]:

$$W_{HH}(\Delta x, \rho_H) = \exp\left[-\left(H(x) - \frac{\rho_H(x)}{e}\right) \cdot S_{HH} \cdot \Delta x\right], \quad (2.25)$$

где  $H(x)$  – концентрация ловушек,  $S_{HH}$  – сечение захвата дырок.

**Ток Фаулера-Нордгейма.** Ток Фаулера-Нордгейма на границе диэлектрик – подложка можно записать [75]:

$$j_{FN}(x=d) = A \cdot F^2(x=d) \cdot \exp\left(-\frac{B}{F(x=d)}\right). \quad (2.26)$$

Параметры туннелирования для барьера Si-SiO<sub>2</sub> и Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были рассчитаны теоретически [75]:  $A_{Si-SiO_2} = 4,744 \cdot 10^{-7}$  А/В<sup>2</sup>,  $B_{Si-SiO_2} = 4,002 \cdot 10^8$  В/см и  $A_{Si-Al_2O_3} = 4,208 \cdot 10^{-7}$  А/В<sup>2</sup>,  $B_{Si-Al_2O_3} = 4,769 \cdot 10^8$  В/см, соответственно.

Уравнение транспорта туннелированных электронов можно представить в следующем виде:

$$j_{FN}(x) = j_{FN}(x+\Delta x) \cdot W_{ER}(\Delta x, F) \cdot W_{EH}(\Delta x, \rho_H) \quad (2.27)$$

с учетом действия поля  $W_{ER}(\Delta x, F)$  (рассчитывается по формуле (2.16)) и вероятностью рекомбинации с дырками  $W_{EH}(\Delta x, \rho_H)$  (2.17).

На базе описанной физической модели был создан алгоритм программы расчета процессов заряжения диэлектриков после электронной бомбардировки. Алгоритм расчета представлен на рисунке 2.1. На основе полученного алгоритма была разработана программа на языке программирования Object Pascal в среде Delphi 7 [76, 77].

На первом этапе моделирования необходимо ввести исходные значения: параметры, задающие общие условия эксперимента (толщина пленки, потенциал сетки, расположенной над поверхностью образца, время облучения электронами, температура, минимальное количество итераций, шаг по времени), структурное состояние материала (для наноструктуры указывается размер частиц и величина потенциального барьера на границе наночастицы), параметры материала, условия возбуждения (плотность тока и энергия падающих электронов).

Следующим шагом является расчет начальных величин – расчет максимальной глубины проникновения заряда (см. формулы (2.10) и (2.11)), плотности тока первичных электронов (формула (2.9)), плотности тока вторичных электронов на границе пленка-подложка в направлении к поверхности, а также параметров, необходимых для вычисления плотностей тока.

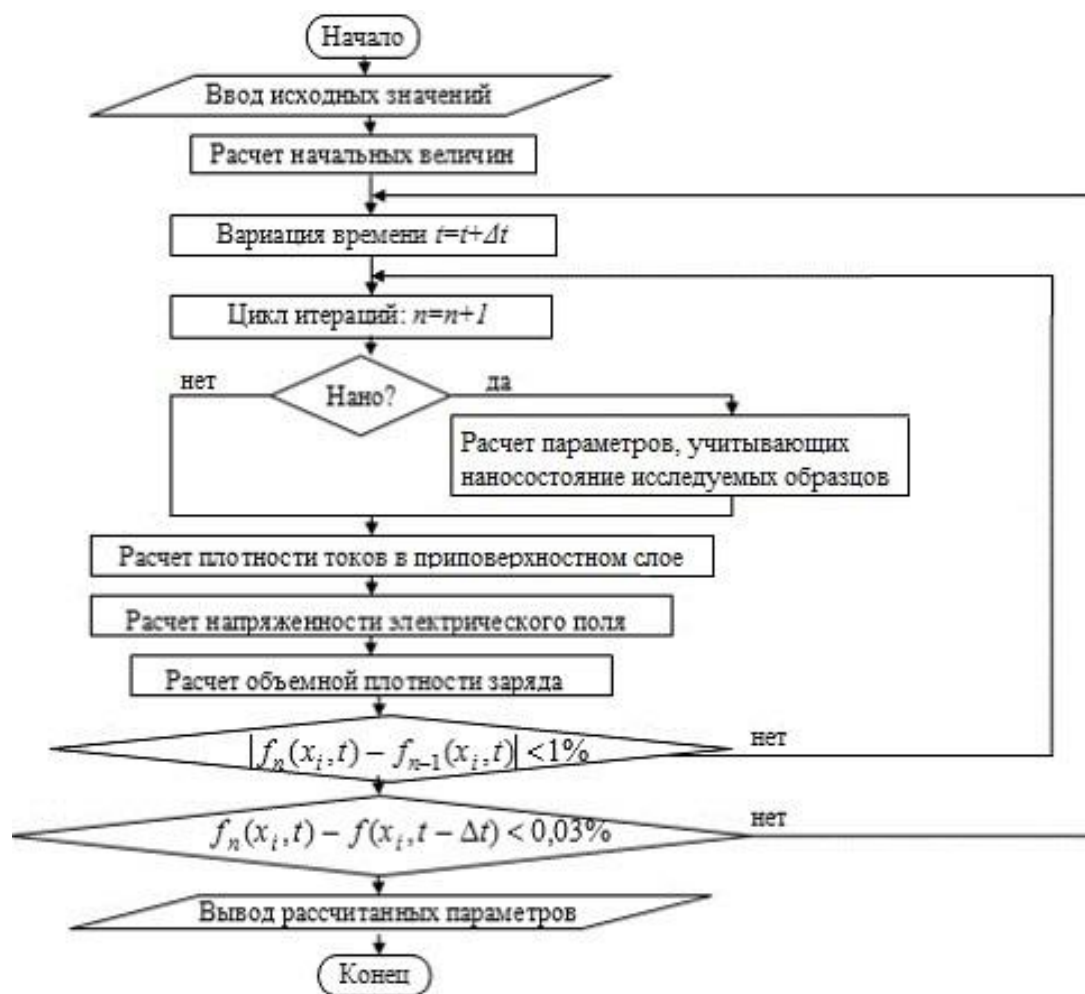


Рисунок 2.1 – Алгоритм моделирования заряжения объемных и наноструктурных диэлектриков при электронной бомбардировке

В алгоритм был введен также новый блок, учитывающий особенности наноструктурного состояния, математическое описание которых было представлено в параграфе 2.1. Если при вводе начальных значений выбрано наноструктурное состояние материала, тогда для данного состояния и конкретного введенного размера наночастиц происходит пересчет значений ширины запрещенной зоны (см. формулы (2.6) и (2.7)) и энергетической глубины центров захвата (формула (2.2)). Схема блока расчета данных величин представлена на рисунке 2.2.

Процесс определения параметров заряжения в некоторый момент времени  $t_n$  в тонком слое диэлектрика можно разделить на следующие основные этапы:

1 Расчет суммарной плотности токов в возбужденном слое. Суммарная плотность тока после электронной бомбардировки определяется суммой плотностей токов: плотностью тока первичных и вторичных электронов, плотностью тока Пула-Френкеля и Фаулера-Нордгейма, а также плотностью дырочного тока.

2 Расчет напряженности электрического поля, создаваемого объемным зарядом в эмиссионном слое на основе вычисленной суммарной плотности токов.

3 Расчет объемной плотности накапливающегося в эмиссионном слое заряда и потенциала электрического поля.

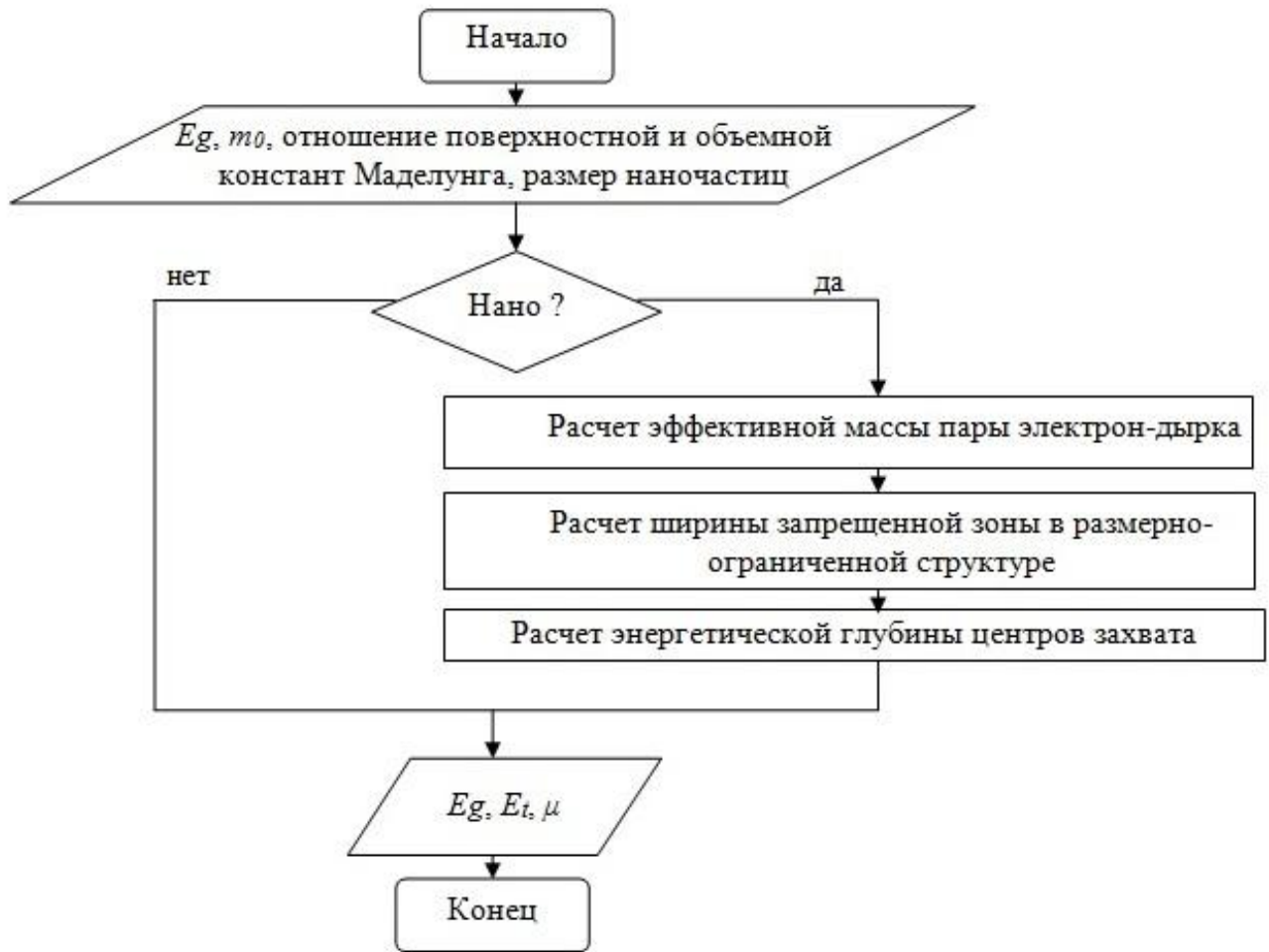


Рисунок 2.2– Схема блока расчета параметров, учитывающих наносостояние исследуемых образцов

Результаты вычислений напряженности электрического поля  $f_n(x,t)$ , полученные для некоторого момента времени, используются в качестве начальных условий для расчета, проводимого для последующего момента времени. После этого начинается новый итерационный цикл  $(n+1)$ . Цикл итераций выполняется до тех пор, пока изменение напряженности электрического поля не станет меньше 1%. Затем проводятся вычисления параметров со временем  $t = t + \Delta t$ . Если напряженность поля в зависимости от времени не изменяется больше, чем на 0,03% (величина напряженности поля достигает стационарного значения), то расчет завершается. Расчеты определяются физическими процессами, происходящими в кристаллических и наноструктурных диэлектриках, и учитывают механизмы возникновения токов и объемного заряда в слое. При этом используется одномерная система координат (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Система координат

При расчете плотности тока ремиссии (ток в направлении к поверхности) и трансмиссии (ток, направленный к подложке) необходимо учитывать процессы рассеяния электронов на границах наночастиц. Электроны, двигаясь в наноструктуре, испытывают многократные столкновения с границами кристаллитов, что приводит к потере их энергии. Схема блока расчета изменения энергии электронов при прохождении границ наночастиц в программе расчета параметров заряжения поверхности широкозонных диэлектриков представлена на рисунке 2.4.

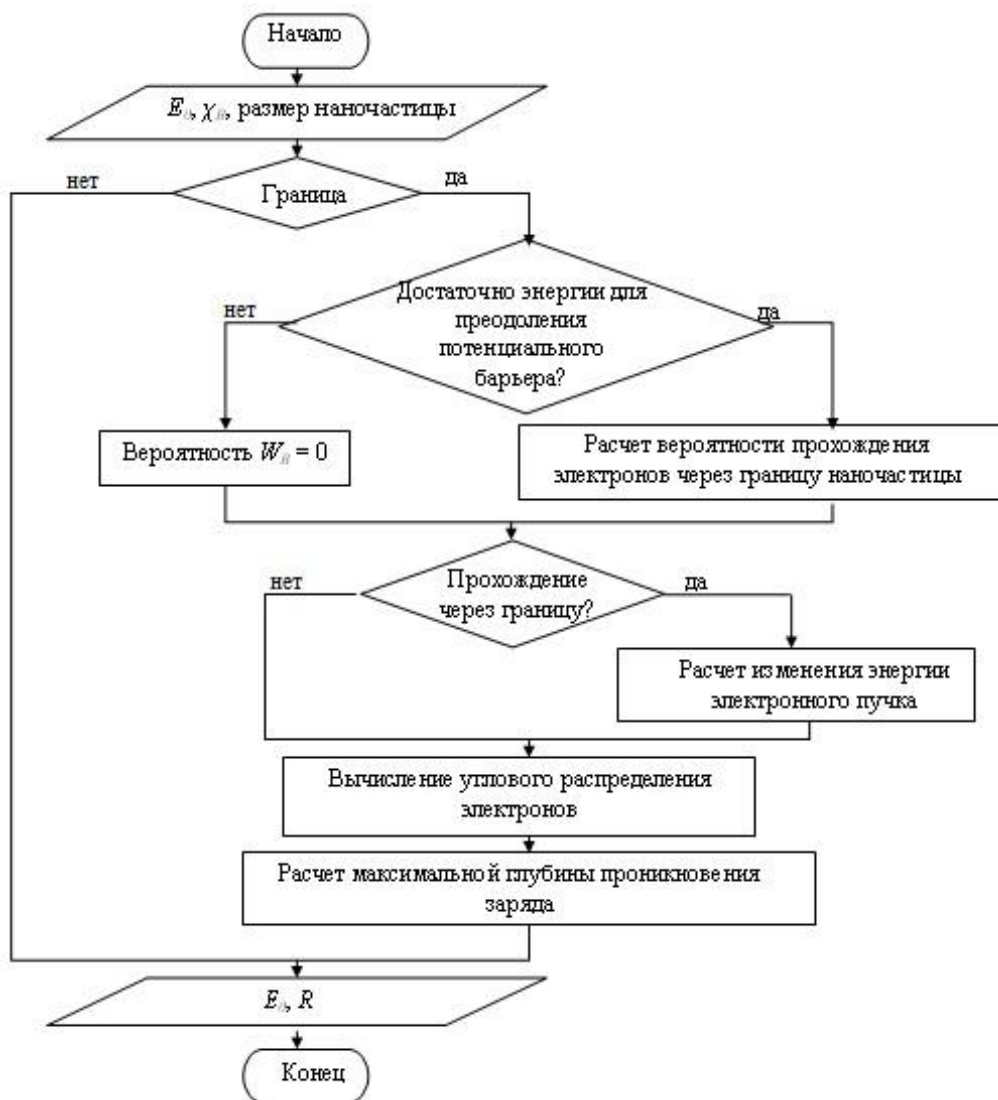


Рисунок 2.4 - Схема блока расчета изменения энергии электронов при прохождении границ наночастиц

Если глубина, на которой находится электрон больше, чем размер наночастицы, или электрон находится непосредственно на границе, тогда программа производит расчет углового распределения, выполнение процедуры расчета вероятности прохождения электрона через границу наночастицы и изменения энергии электронного пучка, пересчет максимальной глубины проникновения заряда для новых значений энергии электронов (расчет по формулам (2.10) и (2.11)).

Для перехода электрона в другую наночастицу необходимо, чтобы его энергия  $E$  была больше величины потенциального барьера на границе наночастицы  $\chi_B$  с учетом угла рассеяния  $\theta$ . Вероятность прохождения электрона  $W_B$  через границу определяется по формуле (2.1). Если энергии электрона не достаточно для преодоления потенциального барьера, значение вероятности становится нулевым, и электрон отражается от границы наночастицы.

Далее происходит генерация случайного числа в диапазоне от 0 до 1. Если оно больше нуля, но меньше значения вероятности  $W_B$ , электрон, преодолев границу, может продолжить движение, но при этом его энергия становится меньше на значение величины потенциального барьера на границе наночастицы. В противном случае изменение энергии не происходит.

При взаимодействии электронов с границами наночастиц, также как и при электрон-фононных взаимодействиях, изменяется не только энергия электрона, но и направление его движения. Угол  $\alpha$  между направлением движения электрона до и после взаимодействия вычисляется по формуле [10]:

$$\cos \alpha_i = \frac{(E_i + E_{i-1})}{2(E_i E_{i-1})^{1/2}} \cdot (1 - A^R) + A^R, \quad (2.28)$$

$$A = \frac{(E_i + E_{i-1} + 2(E_i E_{i-1})^{1/2})}{E_i + E_{i-1} - 2(E_i E_{i-1})^{1/2}}, \quad (2.29)$$

где  $R$  – случайное число в интервале от 0 до 1.

Угол  $\theta$  между направлением движения электрона и нормалью к поверхности определяется следующим образом:

$$\cos \theta_i = \cos \alpha_i \cos \theta_{i-1} + \sin \theta_{i-1} \sin \alpha_i \cos \varphi_i, \quad (2.30)$$

где  $i$  – номер взаимодействия,  $\varphi$  – изотропный азимутальный угол рассеяния, вычисляемый по формуле:

$$\varphi = 2\pi R. \quad (2.31)$$

После окончания моделирования программа выводит в окне пользователя рассчитанные параметры в виде таблицы (содержатся данные о распределении параметров заряжения по глубине) и в графическом виде - 4 графика зависимостей плотности тока, объемной плотности заряда, напряженности электрического поля и потенциала от глубины.

## 2.3 Математическая модель и алгоритм расчета кинетики затухания люминесценции при импульсном возбуждении диэлектриков

### 2.3.1 Внутрицентровая люминесценция

При облучении диэлектрика пучком электронов происходит ионизация вещества и создание электронно-дырочных пар (ЭДП), скорость генерации которых равна [1]:

$$G = \frac{E_0 \cdot j_0}{e \cdot R \cdot E_i}, \quad (2.32)$$

где  $E_0$  - начальная энергия первичных электронов;  $j_0$  - плотность тока электронного луча;  $e$  - элементарный заряд;  $R$  – максимальная глубина проникновения заряда.

В случае воздействия на диэлектрический материал пучком фотонов, выражение для расчета скорости генерации ЭДП принимает вид [5]:

$$G = 6.25 \cdot 10^{15} \cdot P_\gamma \cdot \rho / E_i, \quad (2.33)$$

где  $P_\gamma$  – мощность дозы излучения, идущего на ионизацию;  $\rho$  – плотность облучаемого вещества;  $E_i$  – энергия образования вторичных электронов.

Основная доля поглощенной энергии фотонов расходуется на ионизацию. Мощность дозы излучения  $P_\gamma$ , идущего на ионизацию, можно определить следующим образом [5]:

$$P_\gamma = 1.6 \cdot 10^{-10} \cdot E_{exc} \cdot \Phi_\gamma \cdot \mu / \rho, \quad (2.34)$$

где  $\mu$  - линейный коэффициент поглощения энергии фотонов;  $\Phi_\gamma$  - плотность потока квантов излучения;  $E_{exc}$  – энергия падающих фотонов.

Формула для линейного коэффициента поглощения имеет следующий вид [78]:

$$\mu(E) = \mu_m \cdot \exp\left[(-4 \cdot \ln 2 / \Delta^2) \cdot (E_m - E_{exc})^2\right], \quad (2.35)$$

где  $\mu_m$  - максимальный коэффициент поглощения (для каждой полосы имеет различное значение);  $\Delta$  - ширина полосы ФЛ (если пик имеет гауссову форму, то ширина полосы определяется на уровне 0,63 от максимального значения интенсивности);  $E_m$  - энергетическая позиция максимума полосы свечения.

Изменение концентрации пар дефектов  $n_{eh}$  рассчитывается на основе кинетического уравнения баланса, которое можно записать следующим образом [79]:

$$dn_{eh}/dt = G - A \cdot n_{eh} - B \cdot n_{eh}^2, \quad (2.36)$$

где  $A$  и  $B$  – суммарные коэффициенты линейной и квадратичной рекомбинации электронно-дырочных пар на центрах люминесценции.

В исследуемых кристаллах корунда свечение F-, F<sup>+</sup>-центров, а в кристаллах кварца свечение КДЦ реализуется по внутрицентровому механизму [33]. Внутрицентровая

люминесценция возникает на оптических переходах между локальными уровнями центра свечения.

Рекомбинация с участием локальных уровней может осуществляться в виде захвата электронно-дырочных пар центрами люминесценции. Суммарные коэффициенты  $A$  и  $B$  рекомбинации электронно-дырочных пар на центрах люминесценции можно вычислить следующим образом [1, 80]:

$$A = \sigma \cdot v_e \cdot N_c, \quad (2.37)$$

$$B = \sigma \cdot v_e \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot l^3 \cdot N_c, \quad (2.38)$$

где  $\sigma$  - эффективное поперечное сечение захвата свободного электрона центрами люминесценции, концентрация которых равна  $N_c$ ;  $v_e$  - скорость свободных носителей заряда;  $l$  - длина свободного пробега электрона.

Во время действия импульса излучения прямоугольной формы решение уравнения (2.36) имеет вид (начальное условие:  $t = 0, n_{eh} = 0$ ) [1, 80]:

$$n_{eh} = 2 \cdot G \cdot \tau_i \cdot (e^{t/\tau_i} - 1) / (\delta \cdot e^{t/\tau_i} + \gamma), \quad \tau_i = 1 / (4 \cdot B \cdot G + A^2)^{1/2}. \quad (2.39)$$

Здесь  $\tau_i$  - характерное время ионизации;  $\delta$  и  $\gamma$  - переменные, зависящие от коэффициента линейной рекомбинации и характерного времени ионизации.

После окончания действия импульса излучения ( $t > t_p, G = 0$ ), независимо от его формы, выражение для изменения во времени концентрации электронно-дырочных пар при внутрицентровом механизме свечения принимает вид [1, 80]:

$$n_{eh} = A \cdot \alpha / [B \cdot (\exp[A \cdot (t - t_p)] - \alpha)], \quad \alpha = B \cdot n_{eh0} / (A + B \cdot n_{eh0}). \quad (2.40)$$

Изменение интенсивности люминесценции  $I_c$  со временем, т.е. кинетика затухания, определяется населенностью  $N_i$  излучательного уровня и вероятностью  $A_{i0}$  оптического перехода с этого уровня в основное состояние [1, 80]:

$$I_c(t) = E_m \cdot A_{i0} \cdot N_i(t), \quad (2.41)$$

где  $E_m$  - энергия фотонов (положение максимума в спектре излучения).

Кинетическое уравнение для населенности  $i$ -го излучательного уровня центра люминесценции в облучаемой зоне вещества имеет вид [1, 80]:

$$\frac{dN_i}{dt} = B_{ief} \cdot n_{eh}^2 - (A_{i0} + A_{ip}) \cdot N_i, \quad (2.42)$$

где  $A_{ip}$  - вероятность безызлучательного перехода;  $B_{ief}$  - эффективная константа скорости возбуждения излучательного уровня.

Кинетику интенсивности внутрицентральной люминесценции можно описать следующим образом [1, 80]:

$$I_c(t) = I_c(t_p) \cdot \left( f(z) + e^{-A_i(t-t_p)} \right), \quad t_p \leq t \leq t_1, \quad (2.43)$$

$$I_c(t) = I_c(t_1) \cdot \left[ A^2 \cdot \left( e^{-A_i(t-t_1)} - e^{-2A(t-t_1)} \right) / A_i \cdot (2 \cdot A - A_i) + e^{-A_i(t-t_1)} \right], \quad t > t_1, \quad (2.44)$$

где  $z = z_0 + A_i \cdot (t - t_p)$ ;  $z_0 = A_i \cdot \tau_{rec}$ ;  $f(z)$  - функция, описанная в [1];  $I_c(t_p)$  и  $I_c(t_1)$  - величины интенсивности в момент окончания импульса фотонов и в момент  $t_1$ , соответственно. Момент времени  $t_1$  разделяет временную зависимость интенсивности люминесценции на качественно различающиеся временные интервалы: ближнее ( $t_p \leq t \leq t_1$ ) и дальнее ( $t > t_1$ ) послесвечения. При этом величину  $t_1$  можно определить следующим образом [1, 80]:

$$t_1 \approx t_p + 1/A. \quad (2.45)$$

На базе описанной физической модели был создан алгоритм расчета кинетики затухания внутрицентральной люминесценции в диэлектрических материалах при импульсном возбуждении пучком электронов и фотонов. Полученный алгоритм представлен на рисунке 2.5. На основе полученного алгоритма разработана программа на языке программирования Object Pascal в среде Delphi 7 [76, 77].

На первом этапе вводятся исходные данные: параметры, задающие общие условия эксперимента (конечное время расчета и шаг по времени), структурное состояние материала (для наноструктуры указывается размер частиц и величина потенциального барьера на границе наночастицы), параметры материала и центров люминесценции, условия возбуждения (энергия и время облучения образца, производится выбор типа воздействия на образец).

Следующим шагом является расчет начальных величин – параметров, необходимых для вычисления скорости генерации ЭДП.

Также в алгоритм был введен новый блок, учитывающий особенности наноструктурного состояния, математическое описание которых было представлено в параграфе 2.1. Если при вводе начальных значений выбрано наноструктурное состояние материала, тогда для данного состояния и конкретного введенного размера наночастиц происходит пересчет значений ширины запрещенной зоны (см. формулы (2.6) и (2.7)), ширины линии свечения (формула (1.12)) и времени релаксации электронных возбуждений (формула (1.13) для внутрицентральной люминесценции).

Процесс определения кинетических параметров люминесценции при импульсном возбуждении диэлектрического материала пучком электронов или фотонов содержит следующие основные этапы:

- 1 Расчет скорости генерации электронно-дырочных пар с учетом специфики энергетических процессов, определяющих ионизацию, а также в случае катодолуминесценции или фотолуминесценции.



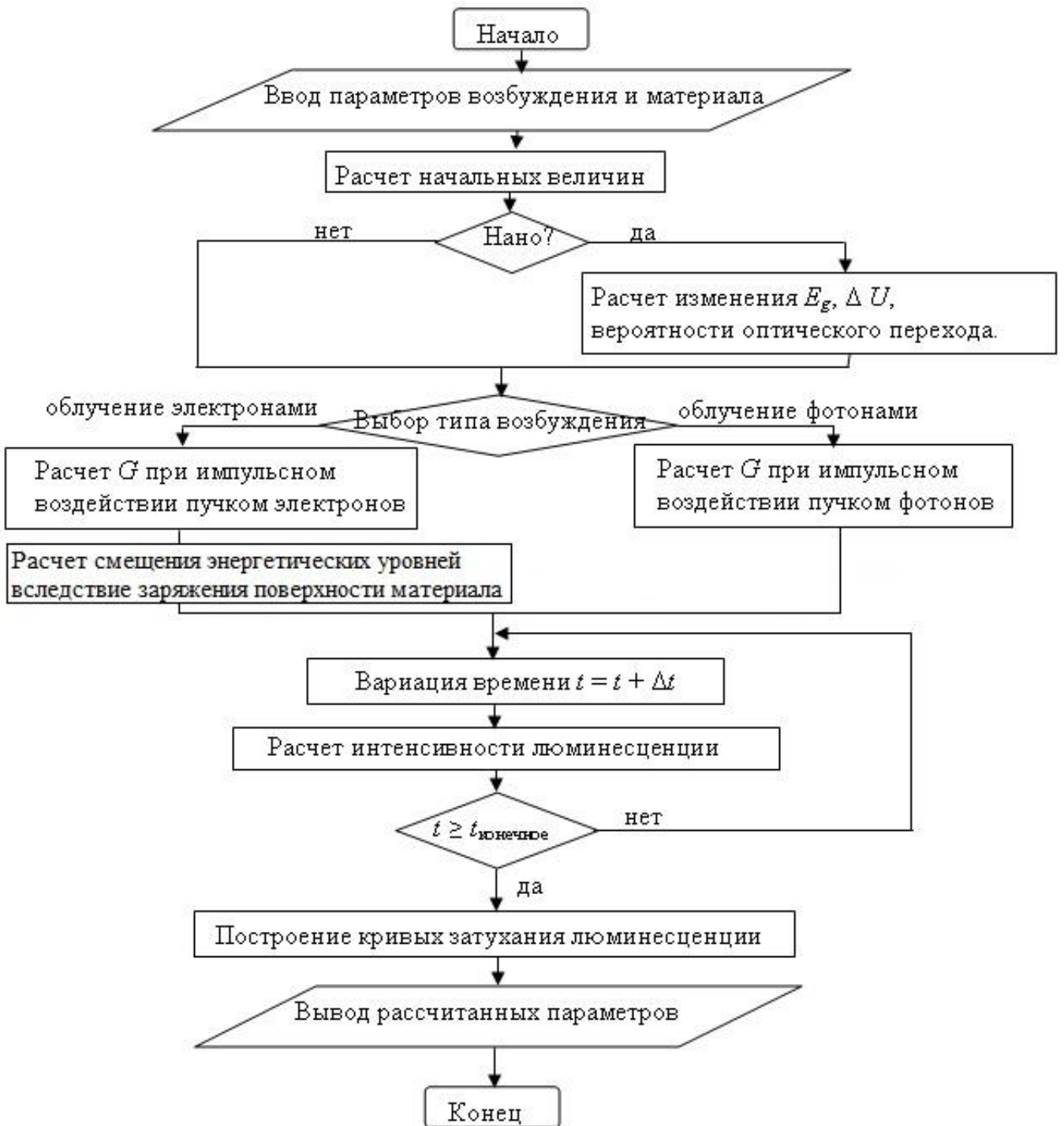


Рисунок 2.5 – Алгоритм моделирования спектрально-кинетических параметров люминесценции диэлектрических материалов при импульсном возбуждении

Если образец облучается пучком электронов, в качестве исходного параметра задается плотность тока в луче и скорость генерации ЭДП рассчитывается согласно формуле (2.32). В случае облучения диэлектрического материала пучком фотонов исходным параметром выступает значение плотности потока частиц, при этом расчет скорости генерации ЭДП производится по формулам (2.33) – (2.35).

2 Расчет смещения энергетических уровней вследствие заряжения поверхности материала, зависящий от величины напряженности электрического поля, создаваемого объемным

зарядом в приповерхностном слое образца. Этот этап необходим при расчете затухания КЛ. При облучении диэлектрика фотонами ВУФ диапазона также происходит зарядение поверхности, но механизм указанного процесса несколько иной, чем при облучении пучком электронов. В нашей работе зарядение поверхности широкозонных оксидов при облучении пучком фотонов не учитывается.

3 Расчет коэффициентов рекомбинации и концентрации носителей заряда в момент окончания действия импульса возбуждения.

4 Расчет кинетики затухания, основанный на решении кинетического уравнения баланса (дифференциального уравнения (2.36)). Интенсивность люминесценции рассчитывается при изменении времени с шагом  $\Delta t$ . Цикл итераций выполняется до тех пор, пока текущее время расчета не превысит конечное время. Все полученные значения записываются в массив данных, на основе которого затем строятся графики зависимостей затухания внутрицентральной люминесценции.

Вывод рассчитанных параметров осуществляется двумя способами - в виде таблицы (содержатся данные о распределении интенсивности внутрицентральной люминесценции по времени) и в графическом виде.

### ***2.3.2 Рекомбинационная фотолюминесценция***

При облучении  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  светом в стационарном режиме с энергией квантов, достаточной для создания электронно-дырочных пар и ионизации центров свечения, экспериментально регистрируются медленные рекомбинационные процессы, при этом время затухания ФЛ достигает 100 с [81, 82]. Указанные процессы могут быть описаны в рамках предложенной физической модели, в которой рассматривается образование пар электрон – ионизированный центр под действием фотонов ВУФ диапазона с последующим транспортом электронов в условиях их взаимодействия с фононами и рассеяния на дефектах. В наноструктурных образцах учитывается рассеяние электронов на границах наночастиц при варьировании величины потенциального барьера, а также изменение фонов спектра и ширины запрещенной зоны. Часть электронов термализуется, захватывается ловушками и выбывает из рассмотрения. Другая часть отвечает за возникновение туннельной рекомбинации, возникающей при сближении диффундирующего электрона с ионизованным центром до расстояния, при котором происходит перекрытие их волновых функций. Процессы излучательной рекомбинации, эффективно протекающие при низких температурах, ответственны за экспериментально наблюдаемую фотолюминесценцию.

При поглощении центром энергии при облучении фотонами электроны переходят в зону проводимости, если энергия падающих квантов больше, чем необходимо электрону для перехода на возбужденный уровень. Начальную энергию электрона можно представить следующим образом:

$$E_0 = E_{exc} - E_{opt}, \quad (2.46)$$

где  $E_{exc}$  - энергия фотонов, возбуждающих ФЛ;  $E_{opt}$  - энергия оптической ионизации ловушки.

Для наглядного представления процессов, протекающих при рекомбинации носителей заряда, разделим условно объем люминофора на три сферы –  $A$ ,  $B$  и  $C$  (рисунок 2.6) и введем понятие радиуса захвата  $R_{capture}$ , т.е. расстояния, на котором средняя кинетическая энергия электрона будет равна его потенциальной энергии в поле избыточного положительного заряда ионизованного центра [79].

В объеме  $A$  ( $r > R_{capture}$ ) происходит транспорт электронов. Попадая в объем  $B$  ( $r < R_{capture}$ ), электрон будет перемещаться в сторону ионизованного центра. В объеме  $C$  ( $r < R_{recomb}$ ) происходит рекомбинация, и величина  $R_{recomb}$  представляет собой радиус сферы рекомбинации. При комнатной температуре справедливо соотношение  $R_{capture} \sim 10 R_{recomb}$ .

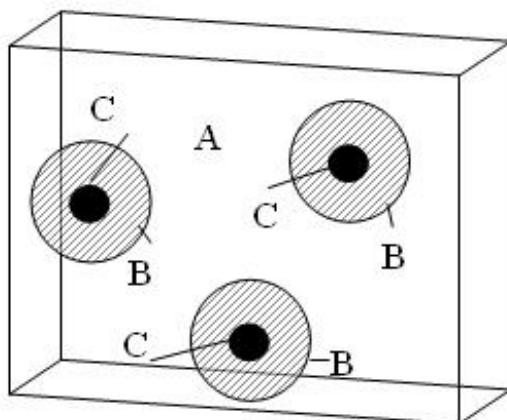


Рисунок 2.6 – Схема возбужденного люминофора [79]

Предположим, что начальное распределение электронов является равномерным по всему объему кристалла и их концентрация равна концентрации ионизованных центров. Тогда в процессе в первую очередь будет происходить рекомбинация между близкорасположенными парами дефектов, стимулированная кулоновским взаимодействием – мономолекулярный процесс. Далее в результате диффузии уцелевшие после мономолекулярной стадии рекомбинации дефекты начинают хаотически перемещаться – бимолекулярный процесс. Следовательно, распределение электронов вблизи ионизованных центров можно представить, как показано на рисунке 2.7.

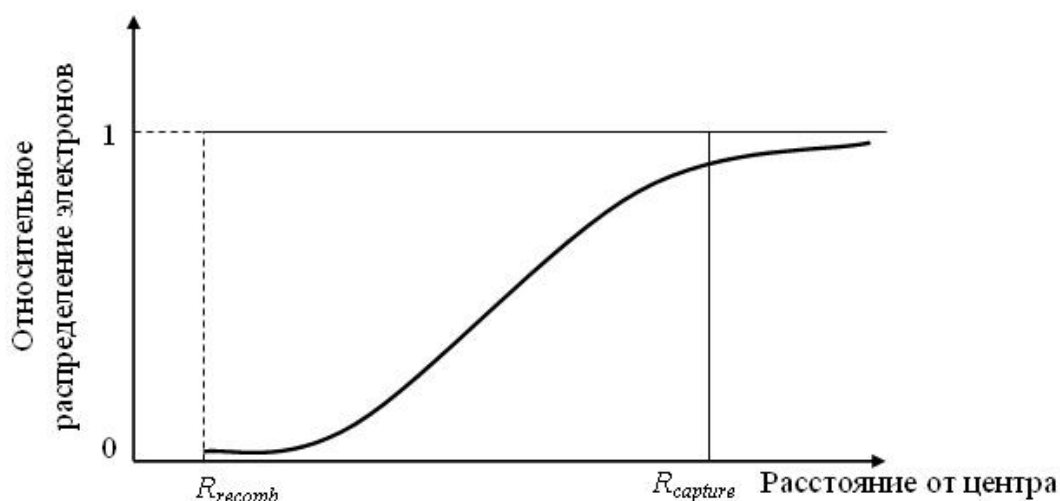


Рисунок 2.7 – Распределение электронов вблизи ионизованных центров [79]

Попав в зону проводимости, электрон, теряя связь с дефектом, которому он принадлежал ранее, начинает перемещаться по кристаллу. В процессе движения в зоне проводимости электрон может взаимодействовать с фононами, электронами, испытывать кулоновское рассеяние на заряженных точечных дефектах и примесных атомах.

Следует учитывать тот факт, что контактные реакции имеют место в случае, когда подвижными являются вакансии, атомы или ионы. При переносе электрона наблюдаются дистанционные реакции, имеющие квантовую природу. Вероятность такого процесса в единицу времени можно описать следующим выражением [16]:

$$W(r) = W_0 \cdot \exp(-r/a), \quad (2.47)$$

где  $W(r)$  – вероятность туннельной рекомбинации в единицу времени;  $W_0$  – частотный фактор (определяется взаимным положением энергетических уровней донора и акцептора, а также механизмом туннельной рекомбинации – излучательная или безызлучательная);  $a$  – половина радиуса Бора более делокализованной водородоподобной функции.

В случае статической рекомбинации, когда имеет место система неподвижных дефектов, основной реакцией является туннельный перенос электрона, и можно условно ввести эффективный радиус туннельной рекомбинации [81]:

$$R^*(t) = a \cdot \ln(W_0 \cdot t), \quad (2.48)$$

который имеет смысл расстояния, ближе которого к моменту времени  $t$  все дефекты уже прорекомбинировали. Данная величина монотонно возрастает и описывает рекомбинацию все более и более отдаленных дефектов с течением времени. Чем больше время, тем более медленно возрастает  $R^*(t)$ .

В случае хаотичного начального распределения дефектов выражение для коэффициента рекомбинации имеет вид [81]:

$$K(t) = \int W(r) \cdot \exp[-W(r) \cdot t] dr. \quad (2.49)$$

Стационарное значение коэффициента рекомбинации можно записать следующим образом [81]:

$$K = 4 \cdot \pi \cdot D \cdot R_{eff}, \quad (2.50)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $R_{eff}$  – эффективный радиус рекомбинации. В случае статической рекомбинации величину  $R_{eff}$  можно заменить на эффективный радиус туннельной рекомбинации  $R^*(t)$ .

Концентрацию дефектов в случае равного количества ионизованных центров и электронов можно вычислить по формуле [81]:

$$n_{eh}(t) = n_{eh0} / \left( 1 + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot n_{eh0} \cdot R^{*3}(t) \right). \quad (2.51)$$

Изменение интенсивности рекомбинационной люминесценции  $I_c$  со временем, т.е. кинетика затухания, определяется концентрацией пар дефектов  $n_{eh}(t)$  и коэффициентом рекомбинации  $K(t)$  [81]:

$$I_c(t) = E_m \cdot K(t) \cdot n_{eh}^2(t). \quad (2.52)$$

На основе описанной физической модели также был создан алгоритм (рисунок 2.8) расчета кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции в широкозонных оксидах, и разработана программа на языке программирования Object Pascal в среде Delphi 7 [76, 77].

На первом этапе вводятся исходные данные: параметры, задающие общие условия эксперимента (конечное время расчета, шаг по времени и температура образца), структурное состояние материала (для наноструктуры указывается размер частиц и величина потенциального барьера на границе наночастицы), параметры материала и свечения, условия возбуждения (энергия, плотность потока частиц и время облучения образца).

Следующим шагом является расчет начальных величин – начальной энергии электронов и их количества при облучении образца фотонами, расчет эффективных масс носителей заряда, энергии возбуждения вторичного электрона.

Кроме того в алгоритм был введен новый блок, учитывающий особенности наноструктурного состояния. Если при вводе начальных значений выбрано наноструктурное состояние материала, тогда для данного состояния и конкретного введенного размера наночастиц происходит пересчет значений ширины запрещенной зоны (см. формулы (2.6) и (2.7)), энергетической глубины центров захвата (формула (2.2)) и эффективной массы электрона (формула (2.5)).

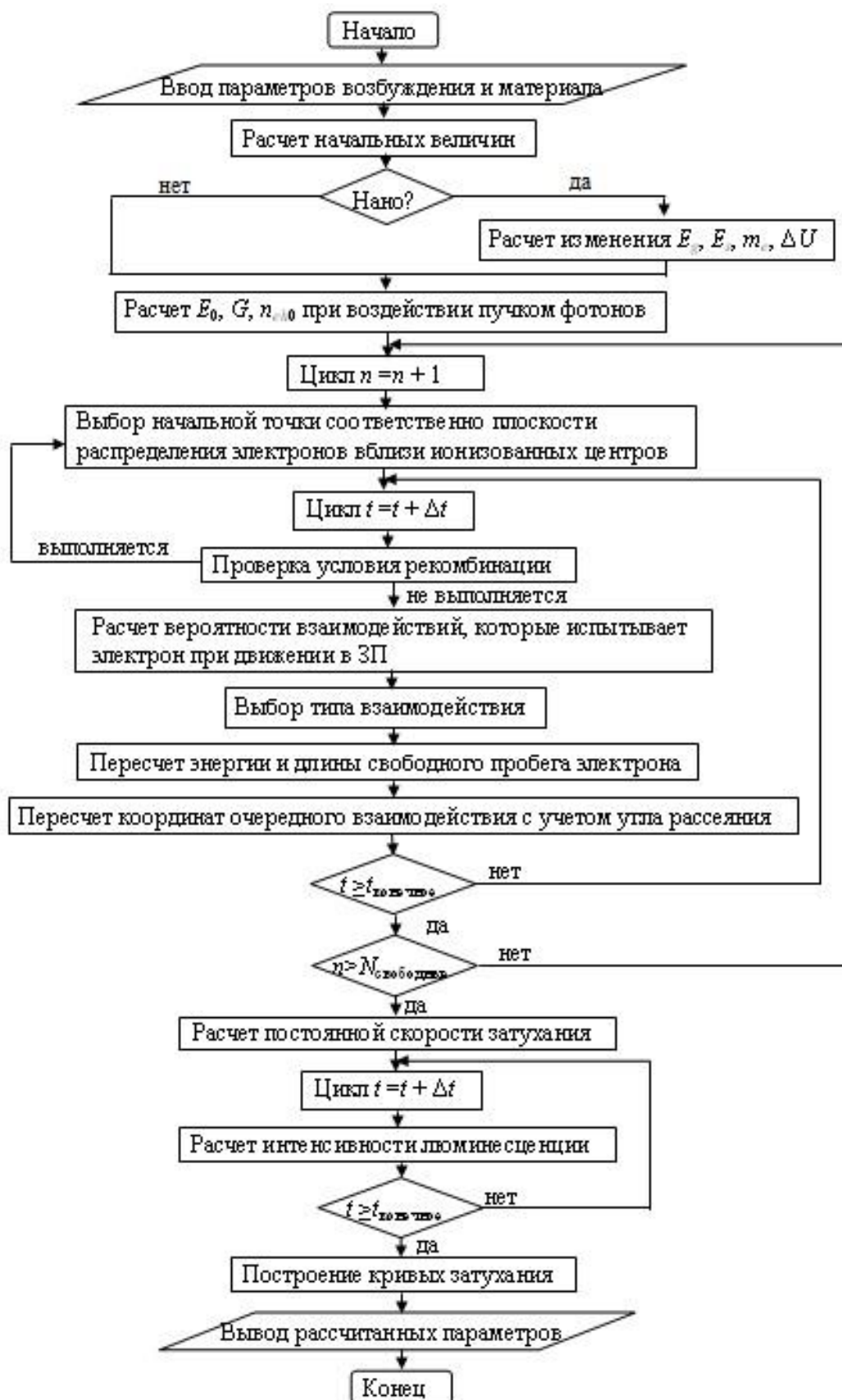


Рисунок 2.8 – Алгоритм моделирования кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции диэлектрических материалов

Процесс расчета кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции при стационарном возбуждении содержит следующие основные этапы:

1 Расчет скорости генерации пары ионизованный центр – электрон и начальной энергии электрона (формулы (2.33)–(2.35), (2.46)).

2 Вычисление количества прорекомбинировавших пар, учитывая процессы транспорта электронов в зоне проводимости.

3 Расчет постоянной скорости рекомбинации (формула (2.50)).

4 Расчет кинетики затухания фотолюминесценции (формула (2.52)).

Вычисление количества прорекомбинировавших пар происходит в цикле итераций ( $n+1$ ) до того момента, как  $n$  превысит число свободных электронов. Сначала случайным образом выбирается расстояние до ионизованного центра. Выбор данного значения ограничивается радиусами рекомбинации и захвата.

Остальные величины рассчитываются при вариации времени с шагом  $\Delta t$ . Цикл по времени выполняется до тех пор, пока текущее время расчета не превысит конечное время. В теле данного цикла первым этапом проверяется выполнение условия рекомбинации. Если выбранное расстояние меньше или равно радиусу рекомбинации, программа выходит из цикла по времени, записывает единицу в счетчик рекомбинаций и снова происходит выбор координаты случайным образом. Если условие рекомбинации не выполняется, далее идет расчет вероятности электрон-фононных взаимодействий по формулам (1.1) – (1.7).

Тип электрон-фононного взаимодействия определяется с помощью метода Монте-Карло, используя соотношения [10]:

$$0 < R < \frac{\Delta t}{t^-}, \quad (2.53)$$

$$\frac{\Delta t}{t^-} < R < \frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+}, \quad (2.54)$$

$$\frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+} < R < 1, \quad (2.55)$$

где  $R$  – случайное число в интервале от 0 до 1. В случае, описываемом соотношением (2.53), рассеяние электронов приводит к уничтожению фонона, и электрон приобретает его энергию  $\hbar\omega$ . В случае (2.54) фонон формируется как результат рассеяния и электрон теряет энергию  $\hbar\omega$ . В случае (2.55) рассеяние не наблюдается.

Интервал времени  $\Delta t$  между электрон-фононными взаимодействиями определяется с помощью следующих соотношений:

$$t^- = \frac{1}{f^-}, \quad t^+ = \frac{1}{f^+}, \quad t = \frac{1}{f^- + f^+}, \quad \Delta t = \frac{t}{\xi}, \quad (2.56)$$

где величина  $\xi$  характеризует вероятность типа взаимодействия,  $f$  – скорость рассеяния.

Для наноструктурных диэлектриков учитывается также вероятность рассеяния электронов на границах наночастиц  $W_B$  (формула (2.1)). В данном случае тип взаимодействия определяется следующим образом:

$$0 < R < \frac{\Delta t}{t^-}, \quad (2.57)$$

$$\frac{\Delta t}{t^-} < R < \frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+}, \quad (2.58)$$

$$\frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+} < R < \frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+} + \frac{\Delta t}{t_{WB}}, \quad (2.59)$$

$$\frac{\Delta t}{t^-} + \frac{\Delta t}{t^+} + \frac{\Delta t}{t_{WB}} < R < 1 \quad (2.60)$$

$$t^- = \frac{1}{f^-}, \quad t^+ = \frac{1}{f^+}, \quad t_{WB} = \frac{1}{W_B}, \quad t = \frac{1}{f^- + f^+ + W_B}, \quad \Delta t = \frac{t}{\xi}, \quad (2.61)$$

В случае, описываемом соотношением (2.57), рассеяние электронов приводит к уничтожению фонона, и электрон приобретает его энергию  $\hbar\omega$ . В случае (2.58) фонон формируется как результат рассеяния и электрон теряет энергию  $\hbar\omega$ . В ситуации (2.59) происходит рассеяние электрона на границе наночастиц и его энергия уменьшается на величину потенциального барьера  $\chi_B$ . В случае (2.60) взаимодействие не происходит.

При взаимодействии электронов с границами наночастиц, также как и при электрон-фононных взаимодействиях, изменяется не только энергия электрона, но и направление его движения. Угол между направлением движения электрона до и после взаимодействия с границами вычисляется с помощью соотношений (2.28) – (2.29). Угол между направлением движения электрона и нормалью к поверхности определяется по формулам (2.30) – (2.31).

Проекция расстояния, пройденного электроном, определяется с учетом длины  $l$  свободного пробега после каждого электрон-фононного взаимодействия и угла рассеяния  $\theta$  [9]:

$$r = r + l \cdot \cos \theta_i. \quad (2.62)$$

Расстояние, пройденное электроном между взаимодействиями, или длина свободного пробега электрона вычисляется по формуле (2.4).

После того, как вычислили расстояние, пройденное электроном после последнего взаимодействия, проверяем условие рекомбинации.



Каждый раз при пересчете координат очередного взаимодействия электрон будет двигаться в плоскости распределения электронов вблизи ионизованных центров и либо приближаться к ионизованному центру, либо отдаляться от него. В последнем случае расчет будет производиться до тех пор, пока электрон не достигнет критического расстояния – расстояние до ионизованного центра, которое он не сможет пройти за время расчета.

После завершения расчетов количество прорекомбинировавших пар определяем как число рекомбинаций из счетчика.

Интенсивность люминесценции рассчитывается при изменении времени с шагом  $\Delta t$ . Цикл итераций выполняется до тех пор, пока текущее время расчета не превысит конечное время. Все полученные значения записываются в массив данных, на основе которого затем строятся графики зависимостей затухания рекомбинационной люминесценции.

Вывод рассчитанных параметров осуществляется двумя способами - в виде таблицы (содержатся данные о распределении интенсивности рекомбинационной люминесценции по времени) и в графическом виде.

## 2.4 Оценка воспроизводимости расчетов параметров заряжения и люминесценции широкозонных оксидов

Для оценки воспроизводимости результатов расчета [83] с помощью описанной выше программы были выполнены 10-кратные вычисления характеристик процессов рекомбинационной фотолюминесценции и заряжения поверхности и приповерхностных слоев монокристаллического и наноструктурного диоксида кремния при одинаковых начальных условиях.

Расчеты параметров заряжения проводились при следующих характеристиках наноструктурного диоксида кремния с размером наночастиц 15 нм и 50 нм: величина потенциального барьера на границе наночастицы  $\chi_B = 0,3$  эВ; толщина пленки  $\text{SiO}_2$   $d = 100$  нм; энергия первичных электронов  $E_0 = 1$  эВ; плотность тока в пучке  $j_0 = 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>; потенциал сетки  $U_G = -100$  В; температура образца  $T = 440$  К; константы:  $\epsilon = 3,84$ ,  $p = 2$ ,  $\eta = 0,2$ ,  $E_g = 9$  эВ,  $\lambda_{E0} = 5$  нм,  $\beta_E = 4,6 \cdot 10^{-6}$  см/В,  $b = 0,25$ ,  $S_{EH} = 10^{-13}$  см<sup>2</sup>,  $U_{SE} = 5$  В,  $f_{th} = 10^{14}$  с<sup>-1</sup>,  $Ct = 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $\gamma = 0,1$  см<sup>3</sup>/А·с,  $E_d = 1,2$  эВ,  $\lambda_{H0} = 2$  нм,  $\beta_H = 0,8 \cdot 10^{-6}$  см/В,  $S_{HH} = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Время облучения образца  $t = 1$  с.

Мерой воспроизводимости являются величины среднего квадратичного отклонения и дисперсии, стандартного отклонения.

Вычисление среднего арифметического значения характеристик заряжения поверхности было выполнено с помощью формулы:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.63)$$

Для оценки дисперсии использовалось соотношение [84]:

$$D(x) = k_1(n) \cdot \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (2.64)$$

При расчете среднего квадратического отклонения (СКО) на практике пренебрегают учетом смещенности оценки СКО отдельных наблюдений, поскольку связанная с ней погрешность существенно меньше погрешности, вызванной небольшим числом измерений, и вычисляют его по формуле [84], т. е.  $k_1(n) = 1$ :

$$\sigma = \sqrt{D(x)}. \quad (2.65)$$

На основе формулы, предложенной в [84], также можно оценить СКО среднего арифметического значения:

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (2.66)$$

Относительное стандартное отклонение физической величины  $\delta$  определяется соотношением [85]:

$$\delta = \frac{S_x}{\bar{x}}, \quad (2.67)$$

Для оценки погрешности в расчетах параметров заряжения поверхности объемного и наноструктурного диоксида кремния с размером частиц 15 и 50 нм рассматривались значения объемной плотности заряда  $\rho$  и напряженности электрического поля  $F$ , соответствующие максимальной глубине проникновения заряда, при начальной энергии первичных электронов  $E_0 = 1$  эВ. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.1.

Найденные отклонения для рассчитанных характеристик процессов заряжения поверхности и приповерхностных слоев представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Величины объемной плотности заряда  $\rho$  и напряженности электрического поля  $F$ , соответствующие максимальной глубине проникновения заряда, при повторных расчетах

Структурное состояние	Монокристалл		Наноструктура			
			Размер частиц 15 нм		Размер частиц 50 нм	
№ измерения	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см
1	0,4364	0,5660	0,4354	0,6050	0,4347	0,6130
2	0,4364	0,5660	0,4353	0,5930	0,4352	0,6060
3	0,4364	0,5660	0,4351	0,5960	0,4351	0,6100
4	0,4364	0,5660	0,4348	0,5940	0,4346	0,6030
5	0,4364	0,5660	0,4352	0,6070	0,4354	0,6150
6	0,4364	0,5660	0,4351	0,6120	0,4352	0,5920
7	0,4364	0,5660	0,4354	0,6140	0,434	0,5910
8	0,4364	0,5660	0,4347	0,6110	0,4349	0,6100
9	0,4364	0,5660	0,4337	0,5980	0,4351	0,6150
10	0,4364	0,5660	0,4347	0,6110	0,4346	0,5980

Таблица 2.2 - Оценка воспроизводимости расчетных параметров заряжения

Структурное состояние	Монокристалл		Наноструктура			
			Размер частиц 15 нм		Размер частиц 50 нм	
	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см
Среднее арифметическое – значение $\bar{x}$	0,4364	0,5660	0,4349	0,6041	0,4348	0,6053
СКО среднего арифметического значения $S_x$	0	0	$0,1614 \cdot 10^3$	$2,5667 \cdot 10^3$	$0,1306 \cdot 10^3$	$2,8521 \cdot 10^3$

Продолжение таблицы 2.2

Структурное состояние	Монокристалл		Наноструктура			
			Размер частиц 15 нм		Размер частиц 50 нм	
	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см	$\rho$ , Ас/см <sup>3</sup>	$F$ , МВ/см
Дисперсия $D(x)$	0	0	$2,6044 \cdot 10^{-7}$	$6,5878 \cdot 10^{-5}$	$1,7067 \cdot 10^{-7}$	$8,1344 \cdot 10^{-5}$
СКО $\sigma$	0	0	$0,5103 \cdot 10^3$	$8,1165 \cdot 10^3$	$0,4131 \cdot 10^3$	$9,0191 \cdot 10^3$
Относительное стандартное отклонение $\delta$ , %	0	0	0,0371	0,4249	0,0300	0,4712

На основе данных таблицы можно сделать вывод, что значения относительного стандартного отклонения характеристик при расчете процессов заряжения поверхности монокристаллического материала равны нулю, а наноструктурного - не превышают 0,5 %. В случае расчета наноструктуры с помощью метода Монте-Карло учитываются процессы рассеяния электронов на границах наночастиц.

При моделировании методом Монте-Карло физических величин также возникает ошибка вычислений, которая обусловлена многократной генерацией случайного числа при расчете энергии и направления движения электрона после каждого электрон-фононного взаимодействия.

Проведем вычисление погрешностей при расчете кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции при стационарном возбуждении. Выполним расчет времени затухания ФЛ ( $\tau$ ) для объемного кристалла SiO<sub>2</sub> при энергиях падающего пучка фотонов 8 эВ при моделировании 10000 историй электронов при температуре  $T = 7,6$  К. Результаты вычислений приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Время затухания рекомбинационной ФЛ при повторных расчетах

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Время затухания, с	29	26	16	20	17	14	29	26	14	19

Найденные погрешности для рассчитанных характеристик процессов затухания рекомбинационной ФЛ представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Оценка воспроизводимости расчетных параметров кинетики затухания рекомбинационной ФЛ

	Среднее арифметическое значение $\bar{x}$	СКО среднего арифметического значения $S_{\bar{x}}$	Дисперсия $D(x)$	СКО $\sigma$	Относительное стандартное отклонение $\delta$ , %
Время затухания, с	21	1,8915	35,7778	5,9815	9,0071

На основе данных таблицы можно сделать вывод, что значение относительного стандартного отклонения параметров затухания рекомбинационной ФЛ не превышает 10 %.

Найденные погрешности параметров заряжения поверхности и приповерхностных слоев широкозонных диэлектриков, а также параметров кинетики затухания рекомбинационной ФЛ в рассматриваемых материалах свидетельствуют о достаточной точности получаемых при моделировании величин и о возможности применения развитой физической модели для исследования процессов заряжения поверхности и люминесценции кристаллических и наноструктурных широкозонных диэлектриков при облучении пучком электронов и фотонов.

### Выводы

1 С учетом модели заряжения объемных диэлектриков при действии электронного пучка развита физическая модель процессов заряжения поверхности и приповерхностных слоев наноразмерных материалов с учетом основных закономерностей и особенностей наноструктурного состояния материалов: процессов рассеяния электронов на границах наночастиц, изменения ширины запрещенной зоны, энергетической глубины центров захвата.

2 Разработаны алгоритм и программа расчетов параметров заряжения поверхности и приповерхностных слоев объемных и наноструктурных диэлектриков при облучении пучком электронов.

3 Усовершенствована физическая модель процессов катодо- и фотолюминесценции при импульсном возбуждении монокристаллических и наноструктурных диэлектриков.

4 Разработаны алгоритм и программа расчетов для моделирования кинетики затухания катодо- и фотолюминесценции кристаллических и наноструктурных широкозонных диэлектриков после импульсного возбуждения.

5 Обоснована физическая модель процессов рекомбинационной фотолюминесценции при облучении стационарным пучком фотонов монокристаллических и наноструктурных диэлектриков.

6 Разработаны алгоритм и программа расчетов кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции в исследуемых оксидах.

7 Выполнена оценка воспроизводимости результатов моделирования. Полученные данные воспроизводимости моделируемых параметров показывают возможность применения модельных представлений разработанного программного обеспечения для расчета процессов заряжения и кинетики затухания люминесценции диэлектрических материалов.

### Глава 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ЗАРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

#### 3.1 Объекты исследования и параметры моделирования

Расчеты процессов заряжения поверхности монокристаллических образцов диэлектриков проводились для структуры диэлектрик-полупроводник аналогично [58] (рисунок 3.1), где в качестве изолятора был выбран тонкий слой кристаллического  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной до 100 нм. Полупроводником служила кремниевая подложка.

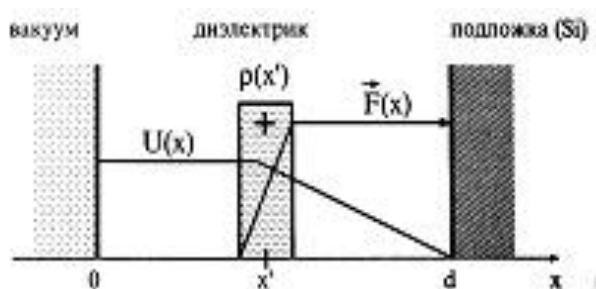


Рисунок 3.1- Объект исследования [58]

В расчетах использовались следующие характеристики и параметры: толщина диэлектрического слоя  $d = 100$  нм; энергия первичных электронов  $E_0 = 1$  кэВ; плотность тока в пучке  $j_0 = 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Константы для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используемые в расчетах

Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Значение		Литература
			$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
Диэлектрическая проницаемость материала	$\epsilon$		3,84	8	[4, 12, 54]
Ширина запрещенной зоны	$E_g$	эВ	9	9,4	[4, 12, 54]
Параметр трансмиссии	$p$		2	2	[4]
Коэффициент обратного рассеяния	$\eta$		0,2	0,2	[4]
Параметры дрейфа электронов	$\lambda_{E0}$	нм	5	5	[6, 12, 54]
	$\beta_E$	см/В	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	
Сечение захвата электронов дырками	$S_{EH}$	см <sup>2</sup>	$10^{-13}$	$10^{-13}$	[6, 12, 54]
Частотный коэффициент термической активации	$f_{th}$	с <sup>-1</sup>	$10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	[6, 13, 86]

Продолжение таблицы 3.1

Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Значение		Литература
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Пространственная концентрация ловушек	$C_t$	см <sup>-3</sup>	10 <sup>17</sup>	5·10 <sup>17</sup>	[6, 54]
Коэффициент, отражающий степень заполнения ловушек	$\gamma$	см <sup>3</sup> /А·с	0,1	0,1	[6, 54]
Энергетическая глубина ловушки	$E_d$	эВ	1,1	1,3	[87, 88]
Параметры дрейфа дырок	$\lambda_{H0}$	нм	2	2	[6, 12, 54]
	$\beta_H$	см/В	0,8·10 <sup>-6</sup>	0,8·10 <sup>-6</sup>	
Сечение захвата дырок	$S_{HH}$	см <sup>2</sup>	10 <sup>-17</sup>	10 <sup>-15</sup>	[6, 12, 54]

Принятая в расчетах энергетическая глубина ловушки соответствует энергии термической ионизации центра, ответственного за характеристический пик термостимулированной эмиссии в исследуемых материалах. Выбранная для SiO<sub>2</sub> температура ( $T = 440$  К) соответствует характеристическому пику термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ), возникающему после электронной бомбардировки и обусловленному термической ионизацией электронной ловушки, существующей практически во всех образцах [87]. Имеется предположение, что эта ловушка создана  $E'$ -центром [87]. Аналогичные соображения определили выбор температуры в расчетах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что наиболее интенсивный пик ТСЭЭ после облучения регистрируется при  $T = 460$  К, существует за счет опустошения электронной ловушки, образованной комплексным дефектом, состоящим из кластера F, F<sup>+</sup>-центров и примесных ионов (Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>) [88]. Расчеты проведены для трех случаев – при отборе вторичного тока ( $U_G = + 100$  В), без отбора ( $U_G = - 100$  В) и при нулевом потенциале на сетке вблизи поверхности образца (т.е. при отсутствии сетки).

Сетка – электрод, который служит для управления движением электронов в вакууме, располагается параллельно поверхности исследуемого диэлектрического образца. Управляющая сетка широко применяется в изделиях электронной техники, в частности, в электровакуумных приборах.

Потенциал на сетке  $U_G$  - разность потенциалов между сеткой и катодом. Геометрия образца с сеткой представлена на рисунке 3.2. При варьировании потенциала на сетке  $U_G$  будет меняться напряженность электрического поля, создаваемого сеткой, что окажет влияние на высоту потенциального барьера у поверхности диэлектрика и, следовательно, количество электронов, преодолевших потенциальный барьер и вышедших в вакуум. Если подавать положительный потенциал на сетку, высота потенциального барьера будет уменьшаться, если отрицательный – расти.





Рисунок 3.2 - Геометрия исследуемого образца с сеткой

На основе разработанной программы для расчета процессов заряжения поверхности и приповерхностных слоев наноструктурного диэлектрика при облучении электронами моделировались следующие параметры заряжения: плотность суммарного тока, объемная плотность заряда и напряженность электрического поля в приповерхностном слое диоксида кремния или оксида алюминия. В расчетах использовалась модельная структура наноразмерного образца, которая представляла собой совокупность гексагональных нанокристаллов плотно прилегающих друг к другу гранями (рисунок 3.3). Границы наночастиц считались бесконечно тонкими, при прохождении которых электрон расходует часть своей энергии на преодоление потенциального барьера на границе наночастицы.

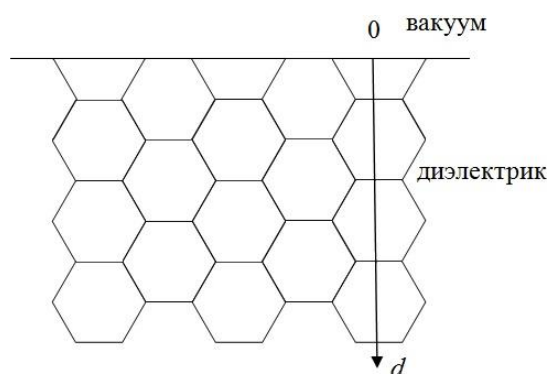


Рисунок 3.3- Модельная структура наноразмерного образца

Моделирование заряжения наноструктуры проводилось при следующих характеристиках: толщина  $d$  диэлектрического слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  равна 100 нм; энергия первичных электронов  $E_0 = 1$  кэВ; плотность тока в пучке  $j_0 = 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Константы: эффективная масса электрона  $m_e = m_0$ ; эффективная масса дырки  $m_h = 10m_0$ . Для наноструктурного диоксида кремния с размером частиц 5 нм значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  и энергетической глубины ловушки  $E_s$  были рассчитаны по формулам (2.6) и (2.2):  $E_g = 9,06$  эВ и  $E_d = 1,70$  эВ. Максимальная длительность электронной бомбардировки соответствовала установлению стационарного значения суммарного тока в приповерхностном слое.

### 3.2 Апробация развитой физической модели

Для проверки адекватности развитой физической модели проводилось моделирование заряжения приповерхностных слоев кристаллического диоксида кремния при варьировании начальных условий. Были рассчитаны величины максимальной глубины проникновения заряда при изменении начальной энергии первичных электронов, а также зависимости плотности тока, объемной плотности заряда и напряженности электрического поля от глубины слоя материала при различных параметрах электронного пучка, длительности облучения и потенциала на сетке вблизи поверхности образца. Для указанных величин существуют литературные и экспериментальные данные, поэтому можно оценить корректность работы созданного программного модуля.

#### 3.2.1 Вычисление максимальной глубины проникновения заряда. Сравнение с экспериментом

Максимальная глубина проникновения заряда является важным параметром при анализе заряжения поверхности и приповерхностных слоев широкозонных диэлектриков при облучении пучком электронов.

Схема процесса облучения образца со структурой диэлектрик-полупроводник пучком электронов была идентична, описанной в работе [89], она представлена на рисунке 3.4. Толщина возбужденного слоя (на рисунке заштрихован) соответствует максимальной глубине проникновения заряда (максимальный пробег электронов в диэлектрике - глубина материала, которую достигает 1% инжектированных электронов). На рисунке изображены следующие токи: первичных электронов  $j_{PE}$ , вторичных электронов  $j_{SE}$ , ток Фаулера-Нордгейма  $j_{FN}$ .

Поскольку в работе рассматривается заряжение поверхности диэлектрика при облучении электронами средних (до 10 кэВ) и высоких энергий (130 кэВ), необходимо выбрать эмпирическую зависимость максимальной глубины проникновения бомбардирующих электронов от их энергии, наиболее близкую к экспериментальным данным и адекватно описывающую физические процессы в указанном диапазоне энергий. После анализа экспериментальных данных было выбрано следующее соотношение для расчета величины  $R$  [67, 68]:

$$R(\text{Å}) = 900 \cdot \rho_0^{-0,8} \cdot E_o^{1,3} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_o \leq 10 \text{ кэВ}, \quad (3.1)$$

$$R(\text{Å}) = 450 \cdot \rho_0^{-0,9} \cdot E_o^{1,7} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_o > 10 \text{ кэВ}, \quad (3.2)$$

где  $\rho_0$  – удельная плотность материала. Для монокристаллического анионо-дефектного оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  данная величина составляет  $3,98 \text{ г/см}^3$ , для наноструктурного оксида алюминия  $2,44 \text{ г/см}^3$ . Для объемного кристалла  $\alpha\text{-SiO}_2$  удельная плотность материала равна

2,4 г/см<sup>3</sup>, а для наноструктурного – 2,13 г/см<sup>3</sup>. Числовые константы в уравнениях (3.1) – (3.2) указаны для значений  $E_0$  в кэВ,  $R$  в Å.

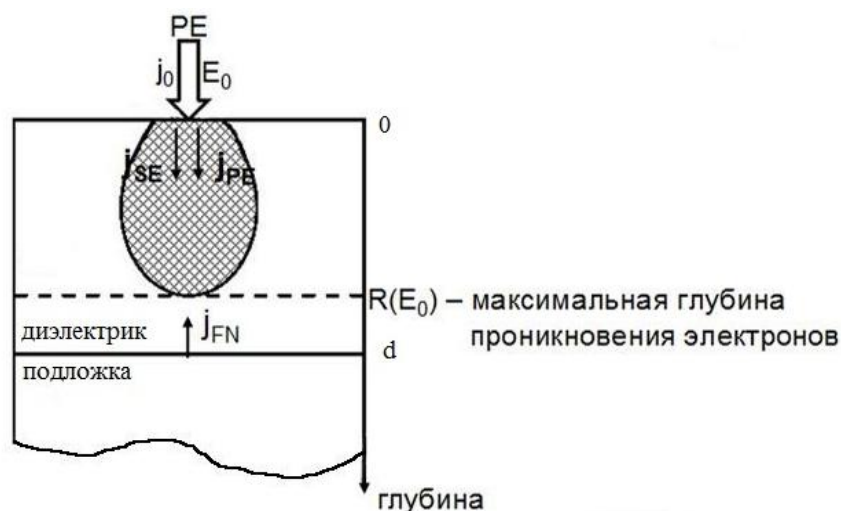


Рисунок 3.4– Схема процесса ввода первичных электронов в исследуемый образец

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены рассчитанные зависимости максимальной глубины проникновения заряда от начальной энергии электронного пучка в диэлектриках SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диапазон средних энергий, формулы (3.1), (3.2)), в сравнении с полученными в работах [67, 90-95]: экспериментально [90, 94-95] и аналитически [67, 91-93].

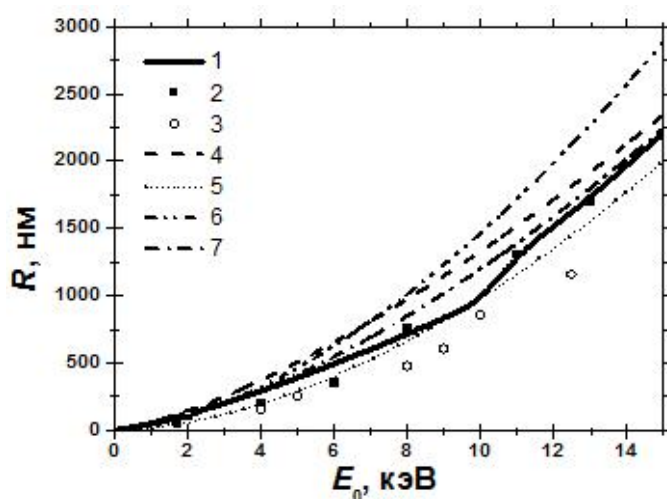


Рисунок 3.5 - График зависимости максимальной глубины проникновения заряда  $R$  от начальной энергии пучка электронов  $E_0$  в кристаллическом SiO<sub>2</sub>:

1 – кривая, рассчитанная в данной работе; 2 - кривая, полученная экспериментально Fitting & Goldberg [90]; 3 – экспериментальная кривая, полученная Vyatskin & Trunev [95]; 4 - кривая, рассчитанная Young ( $R = 52,8E_0^{1,4}$ ) [91]; 5 - кривая, рассчитанная Everhart & Hoff ( $R = 17,5E_0^{1,75}$ ) [92]; 6 – кривая, рассчитанная Kanaya & Okayama ( $R = 31,3E_0^{1,67}$ ) [93]; 7 – кривая, рассчитанная Fitting ( $R = 33,7E_0^{1,55}$ ) [68]

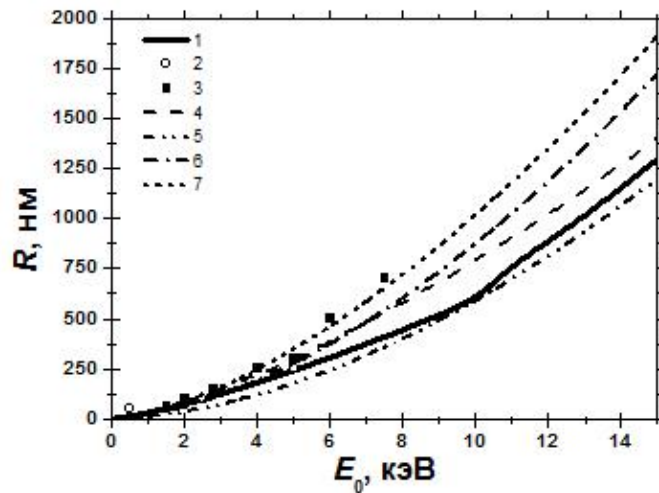


Рисунок 3.6 - График зависимости максимальной глубины проникновения заряда  $R$  от начальной энергии пучка электронов  $E_0$  в кристаллическом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

1 – кривая, рассчитанная в данной работе; 2 - кривая, полученная экспериментально Holliday & Strenglass [94]; 3 – экспериментальная кривая, полученная Vyatskin & Trunev [95]; 4 - кривая, рассчитанная Young ( $R = 31,6E_0^{1,4}$ ) [91]; 5 - кривая, рассчитанная Everhart & Hoff ( $R = 10,5E_0^{1,75}$ ) [92]; 6 – кривая, рассчитанная Kanaya & Okayama ( $R = 18,7E_0^{1,67}$ ) [93]; 7 – кривая, рассчитанная Fitting ( $R = 28,7E_0^{1,55}$ ) [68]

Можно отметить, что с увеличением энергии  $E_0$  пучка электронов, воздействующего на мишень, монотонно увеличивается максимальная глубина проникновения заряда  $R$ . При энергии бомбардирующих образец  $\text{SiO}_2$  электронов  $E_0 = 10$  кэВ величина  $R$  достигает значения  $\sim 950$  нм. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при тех же значениях энергии максимальная глубина проникновения достигает значений  $\sim 590$  нм. Представленные зависимости близки к экспериментальным, что подтверждает обоснованность выбора эмпирических формул для расчета максимальной глубины проникновения заряда  $R$ .

На графиках рассчитанных в данной работе зависимостей наблюдается излом кривой в диапазоне (8-12) эВ. Это можно объяснить тем фактом, что в модели используются две формулы (см. формулы (3.1), (3.2)) для расчета максимальной глубины проникновения (при  $E_0 \leq 10$  кэВ формула (3.1) и при  $E_0 > 10$  кэВ формула (3.2)). В других работах, скорее всего, на этом участке используется процедура сглаживания.

Поскольку исследования влияния импульсов электронных пучков высокой энергии на диэлектрические материалы начались сравнительно недавно (конец 20 века), актуальным остается вопрос заряжения поверхности при импульсном воздействии электронов с энергиями  $\sim 100$  кэВ при комнатной температуре.

Была построена зависимость максимальной глубины проникновения заряда  $R$  от начальной энергии первичных электронов  $E_0$  ( $\sim 100$  кэВ) для кристаллических  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.7) с использованием эмпирической формулы [1]:

$$R(E_0) = 0,11 \cdot \frac{\sqrt{1 + 22,4 \cdot 10^{-12} \cdot E_0^2} - 1}{\rho_0}. \quad (3.3)$$

Числовые константы в уравнении (3.3) указаны для значений  $E_0$  в эВ,  $R$  в см.

Была получена зависимость максимальной глубины проникновения от энергии падающего пучка в виде степенной функции вида  $y(x) = kx^a$ :

$$R = 17,05E_0^{1,75} \text{ для } \text{SiO}_2, \quad (3.4)$$

$$R = 9,42E_0^{1,75} \text{ для } \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (3.5)$$

Числовые константы указаны для значений  $E_0$  в кэВ,  $R$  в нм.

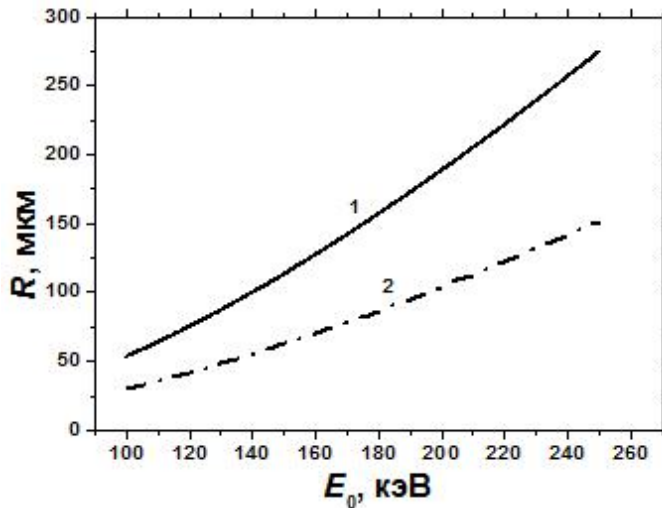


Рисунок 3.7 - График зависимости максимальной глубины проникновения заряда  $R$  от начальной энергии электронов  $E_0$  ( $\sim 100$  кэВ) в кристаллическом  $\text{SiO}_2$  (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2)

С увеличением энергии пучка электронов  $E_0$ , воздействующего на мишень, в области  $\sim 100$  кэВ максимальная глубина проникновения заряда  $R$  также увеличивается монотонно. При энергии электронов  $E_0 = 130$  кэВ, воздействующих на монокристаллический образец  $\text{SiO}_2$ , величина  $R$  достигает значения  $\sim 80$  мкм. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при тех же значениях энергии максимальная глубина проникновения достигает значений  $\sim 48$  мкм. Это можно объяснить обратной зависимостью максимальной глубины проникновения заряда от удельной плотности материала, которая выше у анионо-дефектного оксида алюминия по сравнению с удельной плотностью диоксида кремния.

Полученные значения максимальной глубины проникновения заряда  $R$  от энергии  $E_0$  были использованы для дальнейших расчетов объемной плотности заряда.

### 3.2.2 Расчет объемной плотности заряда и напряженности электрического поля в кристаллическом $\text{SiO}_2$ при электронной бомбардировке

Для апробации используемой физической модели и разработанного программного обеспечения были проведены расчеты объемной плотности заряда и напряженности электрического поля в зависимости от глубины слоя кристаллического диоксида кремния при варьировании времени бомбардировки электронами для потенциала на сетке  $U_G = -100$  В (рисунок 3.8) и для  $U_G = +100$  В (рисунок 3.9).

При отрицательном потенциале сетки  $U_G$  образуется «минус-плюс-минус» структура (рисунок 3.8.а) с отрицательно заряженной поверхностью, областью положительного заряда, сформированной дырочным током, на глубине (5-20) нм и с максимумом отрицательного заряда на глубине (35-45) нм, соответствующей максимальному пробегу  $R$  электронов с энергией 1 кэВ. Первая зона отрицательного заряда соответствует средней длине пробега электронов для  $\text{SiO}_2$   $\lambda_{E0} \approx 50$  Å [59]. Отрицательно заряженная приповерхностная область создается током отраженных электронов. Вторая область отрицательного заряжения от 20 нм и до границы диэлектрик-подложка формируется током вторичных электронов.

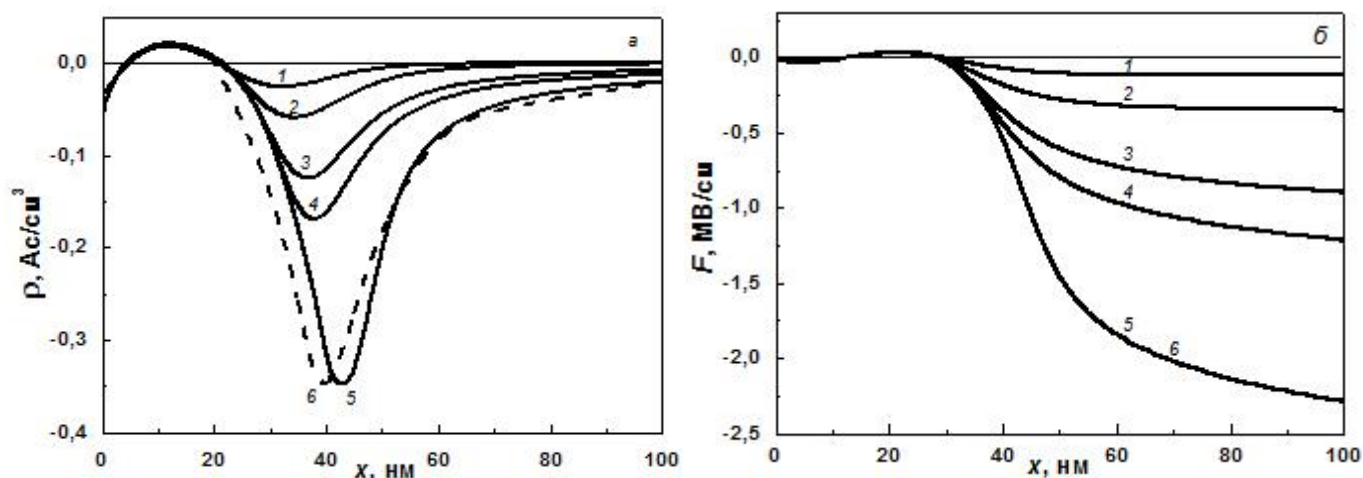


Рисунок 3.8 – Профиль заряда (а) и распределение напряженности электрического поля (б) в приповерхностном слое  $\text{SiO}_2$  для потенциала сетки  $U_G = -100$  В при различной длительности облучения  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 15 мс, 3 – 50 мс, 4 – 100 мс, 5 – 3 с, 6 – 3 с [58]. Кривые 1 – 5 получены в настоящей работе, кривая 6 – в работе [58]

Видно, что при увеличении времени бомбардировки возрастает ток вторичных электронов. При этом увеличение времени облучения электронами приводит к незначительному смещению максимума плотности заряда в сторону большей глубины слоя диоксида кремния, а также к росту плотности заряда в результате его накопления в процессе захвата носителей заряда ловушками, созданными различными дефектами слоя диоксида кремния.

Ранее аналитические расчеты параметров заряжения для кристаллического  $\text{SiO}_2$  были выполнены в работе [58]. Из рисунка видно, что при времени облучения  $t = 3$  с максимум плотности заряда, рассчитанный в [58], смещен в область меньших глубин ( $\sim$  на 5 нм) по сравнению с величиной, полученной в данной работе. Это можно объяснить тем, что в настоящей работе используется другая зависимость глубины проникновения носителей заряда от энергии падающих электронов, максимально приближенная к экспериментальным данным. По интенсивности рассматриваемые максимумы равны. В целом, ход кривых  $\rho = f(x)$  хорошо совпадают с данными, полученными в [58].

При зарядении приповерхностного слоя диоксида кремния в нем формируется внутреннее электрическое поле, величина напряженности которого начинает нарастать на глубине около 30 нм, а вблизи поверхности диэлектрика поле практически отсутствует. На границе Si-SiO<sub>2</sub> напряженность электрического поля достигает значений до 2,5 МВ/см. При увеличении времени облучения напряженность электрического поля растет в результате повышения плотности заряда, индуцирующего электрическое поле (рисунок 3.8.б). Кривая зависимости напряженности электрического поля по глубине образца при  $t = 3$  с полностью совпадает с аналогичной кривой, представленной в [58]. Это можно объяснить тем, что по величине максимумы объемной плотности заряда равны, хотя и различаются на 5 нм по глубине их локализации.

Как видно из рисунка 3.9, при напряжении  $U_G = +100$  В поверхностный слой SiO<sub>2</sub> полностью заряжается положительно, при этом образуются две области положительного заряда (рисунок 3.9.а): первая с максимумом около 30 нм создана дырочным током и вторая с максимумом вблизи 85 нм, достигающая границы диэлектрик-подложка, формируется током Пула-Френкеля. При положительном потенциале на сетке так же, как и при отрицательном, увеличение времени облучения электронами приводит к росту плотности заряда и к незначительному смещению максимумов в сторону меньшей глубины диэлектрического слоя.

Из сравнения наших расчетных кривых с литературными данными (рисунок 3.9, кривые 5) следует, что рассчитанные зависимости качественно близки к профилям заряда, полученным в работах [6, 58]. В наших расчетах максимум первой области положительного заряда при  $t = 1$  с (кривая 5) смещен на 5 нм в сторону больших глубин по сравнению с максимумом кривой 4, а также имеет большую интенсивность пика ( $2 \text{ Ас/см}^3$ ). Для сравнения, величина первого пика кривой 4 составляет  $1,75 \text{ Ас/см}^3$ . Максимум второй области положительного заряда при  $t = 1$  с кривой, полученной в [6], расположен на глубине 85 нм и по величине составляет  $0,4 \text{ Ас/см}^3$ , в отличие от рассчитанной в данной работе зависимости объемной плотности заряда при времени облучения 1 с (интенсивность пика  $1 \text{ Ас/см}^3$ ).

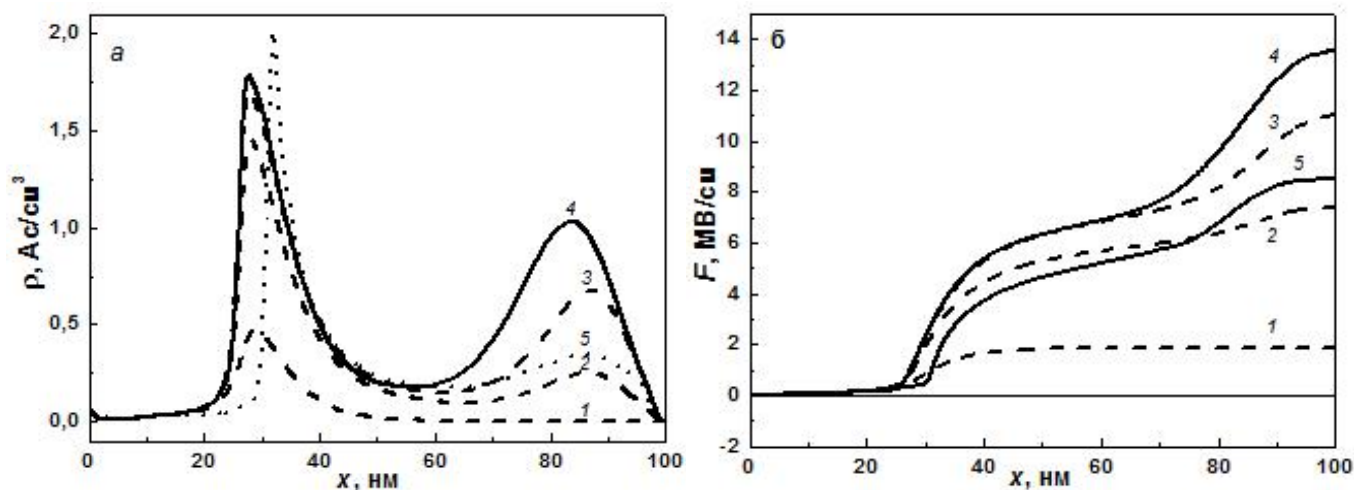


Рисунок 3.9 – Профиль заряда (а) и распределение напряженности электрического поля (б) в приповерхностном слое  $\text{SiO}_2$  для потенциала сетки  $U_G = +100$  В при различной длительности облучения  $t$ : 1 – 50 мс, 2 – 200 мс, 3 – 300 мс, 4 – 1 с, 5 – 1 с (расчет в работе [6])

На рисунке 3.9.б при  $t = 1$  с видны две области резкого возрастания напряженности поля, которые связаны с наличием двух областей локализации заряда на глубинах приблизительно 30 нм и 85 нм (см. рисунок 3.9.а). При положительном заряде в приповерхностном слое образуется более сильное электрическое поле (с напряженностью около 13 МВ/см), чем в случае локализации отрицательного заряда. Важно отметить, что внутреннее электрическое поле высокой напряженности достигает границы структуры  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  и может активно воздействовать на процессы переноса заряда в приграничном слое. Вероятнее всего, ток Фаулера-Нордгейма возникает на границе структуры за счет туннельной делокализации электронов с ловушек подложки (Si) под действием электрического поля.

При длительности облучения образца электронами 1 с зависимость напряженности электрического поля, рассчитанная нами и приведенная в работе [6], по форме близки, однако кривая 5 проходит ниже, и величина напряженности электрического поля начинает возрастать на глубине 30 нм. Увеличение значений напряженности электрического поля (кривая 4) происходит с глубины 25 нм. Незначительные отличия в величинах напряженности электрического поля, как и некоторые различия для объемной плотности заряда в положении и интенсивности пиков можно объяснить различием в выборе эмпирической зависимости максимальной глубины проникновения от энергии падающих электронов, а также некоторых параметров материала. Близкие значения расчетных и литературных данных свидетельствуют об адекватности используемой нами физической модели заряжения диэлектрика при воздействии пучка электронов.



### 3.3 Моделирование динамики возникновения токов в наноструктурном $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Для расчета основных параметров заряжения диэлектрических слоев, таких, как напряженность электрического поля, объемная плотность заряда и потенциал на поверхности диэлектрика, необходимо определить суммарную плотность электрического тока. В этой связи возникает интерес к исследованию закономерностей формирования различных токов в зависимости от глубины слоя, при варьировании времени облучения электронами и при различном потенциале  $U_G$ .

На рисунке 3.10 представлены полученные нами графики зависимостей суммарной плотности тока  $j$  от глубины  $x$  для различных времен облучения  $t$  (5 мс, 15 мс, 50 мс, 100 мс, 1 с) в наноструктурном образце  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Расчет данных зависимостей был выполнен при потенциале сетки  $U_G = -100$  В и при размере наночастиц 5 нм. Как видно из рисунка 3.10, от начала бомбардировки до времени  $t \approx 100$  мс суммарный ток претерпевает сильное изменение, начиная с  $t \approx 1$  с, устанавливается стационарное значение.

При времени облучения 5 мс суммарная плотность тока имеет минимум на глубине 2 нм ( $6,9 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) и максимум на глубине 24 нм ( $9,1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>). Затем происходит уменьшение величины  $j$  и после  $x = 60$  нм суммарная плотность тока близка к нулю. Плотность тока на границе диэлектрик-вакуум имеет значение  $8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

При электронной бомбардировке более 5 мс (кривые 2, 3, 4 и 5 на рисунке 3.10.а) плотность тока уменьшается, исчезают максимум и минимум кривой. Напротив, на границе диэлектрик-подложка значение плотности тока увеличивается с длительностью электронной бомбардировки. При времени облучения 1 с суммарная плотность тока имеет постоянное значение  $8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до глубины 35 нм, затем уменьшается до  $7,8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> на границе с подложкой.

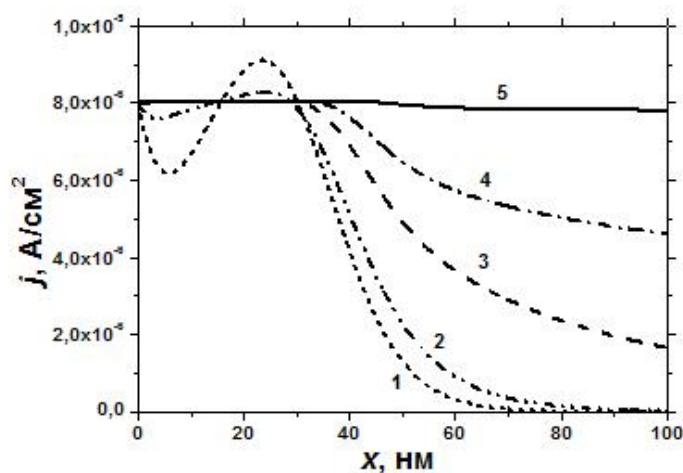


Рисунок 3.10 – Суммарная плотность тока  $j$  для наноструктурного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от времени облучения электронами  $t$ : 1 – 5 мс; 2 – 15 мс; 3 – 50 мс; 4 – 100 мс; 5 – 1 с

На рисунке 3.11 для сравнения представлены полученные нами графики зависимостей суммарной плотности тока  $j$  от глубины  $x$  для наноструктурного и монокристаллического образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при времени облучения  $t = 5$  мс. Расчет данных зависимостей также был выполнен при потенциале сетки  $U_G = -100$  В и при размере наночастиц 5 нм. Как видно из рисунка 3.11, для наноструктурного образца характерно более плавное уменьшение плотности тока. Плотность тока наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в минимуме больше на  $0,8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, чем у монокристаллического. Значение рассматриваемой величины в максимуме у наноструктурного образца  $9,1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, существенно меньше аналогичного значения монокристалла оксида алюминия ( $11,2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>). Существенные изменения суммарной плотности тока в кристаллическом образце происходят в более узком приповерхностном слое, чем в наноструктурном оксиде алюминия. Это связано с тем, что удельная плотность наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше, чем в монокристалле.

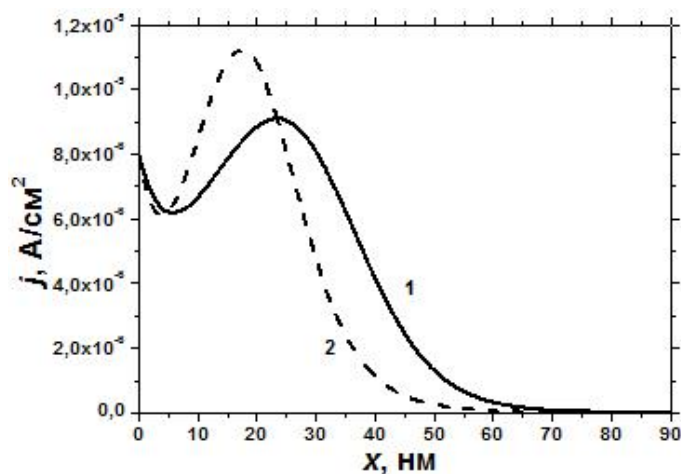


Рисунок 3.11 – Суммарная плотность тока  $j$  для наноструктурного (1) и кристаллического (2) образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при времени облучения электронами  $t = 5$  мс

Обобщенные результаты расчета зависимости суммарной плотности тока от времени облучения образца для наноструктурного и кристаллического образца представлены в таблице 3.2. Таблица 3.2 – Суммарная плотность тока  $j$  для наноструктурного и кристаллического образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от времени  $t$  облучения электронами

Структурное состояние	Наноструктура (размер частиц 5 нм)								Монокристалл							
	Глубина, нм	0	2	15	24	30	35	45	100	0	4	10	17	25	35	100
Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	$t = 5$ мс	8,0	6,9	8,0	9,1	8,0	6,7	2,5	0	8,0	6,1	8	11,2	8,0	2,5	0
	$t = 100$ мс	8,0	80	8,0	8,0	8,0	7,9	7,1	4,6	8,0	8,0	8,0	8,0	7,9	6,6	4,3

Продолжение таблицы 3.2

Структурное состояние	Наноструктура (размер частиц 5 нм)								Монокристалл							
	0	2	15	24	30	35	45	100	0	4	10	17	25	35	100	
Глубина, нм																
Плотность тока, мкА/см <sup>2</sup>	$t = 1 \text{ с}$															
	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	7,9	7,8	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	7,9	7,8	

Из анализа данных таблицы 3.2 следует, что при увеличении времени облучения исследуемого оксида растет величина суммарной плотности тока на границе с подложкой и она стремится к постоянному значению по всей глубине образца. Для наноструктуры характерно более плавное изменение плотности тока, чем для монокристаллического образца.

Основной вклад в формирование суммарного тока в наноструктурном и кристаллическом образцах оксида алюминия вносят ток вторичных электронов и обратный ток (отраженных электронов и электронов, возвращенных тормозящим полем внешней сетки). При большом отрицательном напряжении на сетке все вышедшие из мишени электроны – это вторичные электроны, образованные проникшими в диэлектрический слой первичными электронами (рисунок 3.12).

На рисунке 3.12 представлены зависимости суммарной плотности тока  $j$ , плотности тока первичных  $j_{PE}$  и вторичных электронов  $j_{SE}$ , плотности дырочного  $j_H$  и обратного тока  $j_G$ , а так же плотности токов Пула-Френкеля  $j_{PF}$  и Фаулера-Нордгейма  $j_{FN}$  от глубины  $x$  в наноструктурном  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  для различных времен облучения электронами  $t = 5 \text{ мс}$ ,  $t = 100 \text{ мс}$  и  $t = 1 \text{ с}$  при потенциале сетки  $U_G = -100 \text{ В}$ . Разные значения времени облучения диэлектриков электронами выбраны для того, чтобы проследить динамику возникновения токов в исследуемых образцах.

Кривая зависимости плотности дырочного тока от глубины при  $t = 5 \text{ мс}$  в наноструктурном оксиде алюминия имеет максимум на глубине 5 нм ( $1,38 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ) и минимум на глубине 25 нм ( $-1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ), затем стремится к нулю (достигает нуля при 50 нм). Аналогичный ход кривой наблюдается и при более длительном облучении, однако существуют различия в величине плотности дырочного тока. При  $t = 100 \text{ мс}$  максимальное значение плотности дырочного тока достигает  $1,58 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ , а минимальное  $-1,62 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$  и на глубине 50 нм близко к нулю. В случае облучения образца электронами в течение 1 с плотность дырочного тока принимает максимальное значение  $1,58 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$  на глубине 5 нм, минимальное – на глубине 25 нм ( $-1,62 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ) и достигает нуля также при 50 нм.

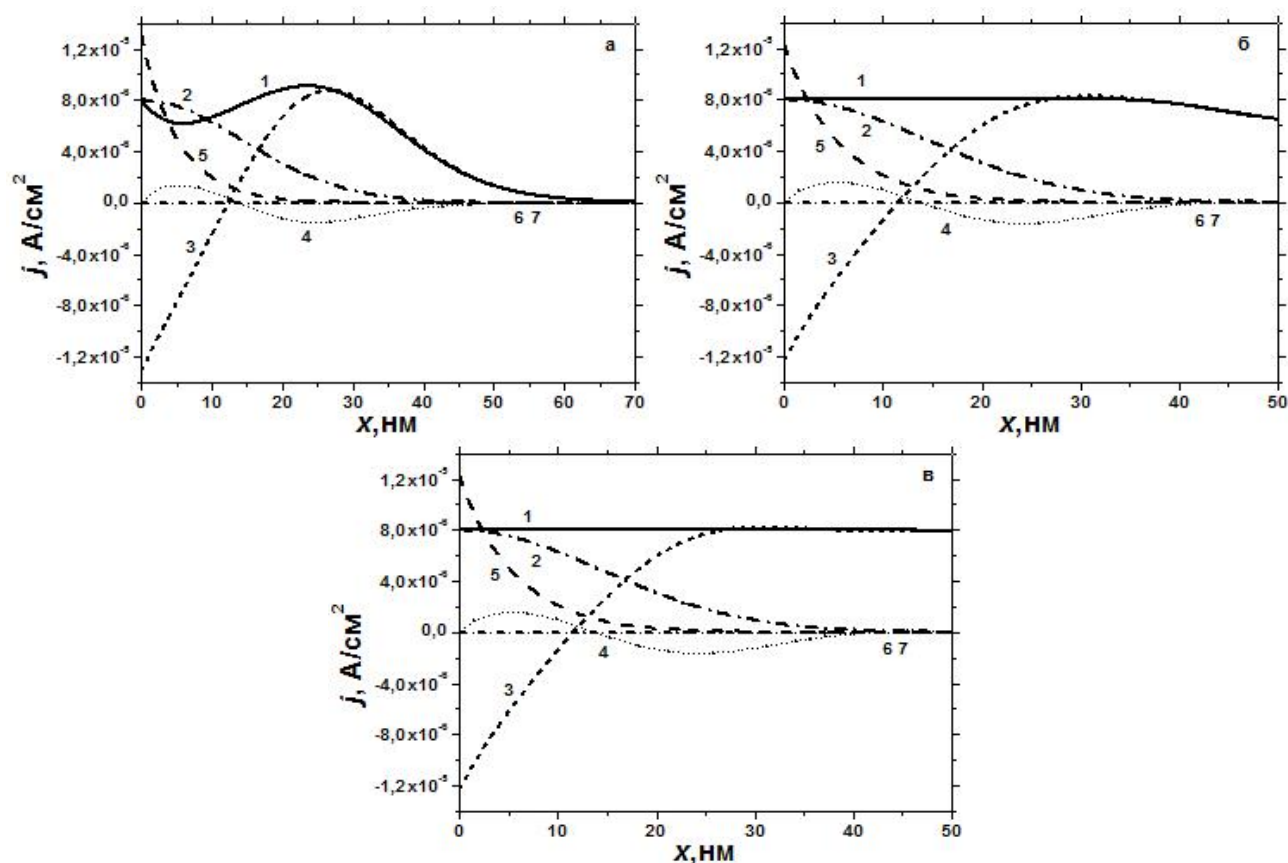


Рисунок 3.12 – Плотности токов в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 1 – суммарный ток, 2 – ток первичных электронов, 3 – ток вторичных электронов, 4 – дырочный ток, 5 - обратный ток, 6 – ток Пула-Френкеля, 7 – ток Фаулера-Нордгейма, при (а)  $t = 5$  мс, (б)  $t = 100$  мс и (в)  $t = 1$  с

Плотность обратного тока для  $t = 5$  мс на границе диэлектрик-вакуум имеет значение  $1,31 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, затем начинает уменьшаться и при 30 нм стремится к нулю. При  $t > 5$  мс обратный ток равен  $1,23 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> на границе диэлектрик – вакуум и далее монотонно уменьшается, достигая нуля при 50 нм.

Плотность тока вторичных электронов на границе с вакуумом при  $t = 5$  мс равна  $-1,31 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> и увеличивается до максимума при 27 нм ( $8,77 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), затем стремясь к нулю ( $\sim 70$  нм). В случае облучения образца  $>5$  мс плотность тока вторичных электронов имеет значение  $-1,23 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> на границе диэлектрик-вакуум и увеличивается до максимума со значением  $\sim 8,2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>. Далее  $j_{SE}(x)$  уменьшается и на глубине 100 нм принимает значение  $4,6 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $t = 100$  мс и  $7,8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $t = 1$  с.

Плотность тока первичных электронов при любой длительности облучения электронным пучком на границе с вакуумом равна  $8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и монотонно уменьшается, достигая нулевого значения при 50 нм.

Суммарная плотность тока на границе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -вакуум имеет значение  $0,8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и уменьшается при  $t = 5$  мс до минимума ( $6,2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) на глубине 1,5 нм, растет до максимума ( $9,1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) на глубине 25 нм. Затем наблюдается плавное уменьшение, и величина суммарной

плотности тока достигает нулевого значения на глубине 70 нм. При времени облучения электронами  $t = 100$  мс величина суммарной плотности тока уменьшается до значения  $4,4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

При увеличении времени облучения электронами (рисунок 3.12.в) суммарная плотность тока имеет постоянное значение  $7,9 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> по всей глубине. Ток Пула-Френкеля мал по величине, поскольку при выбранных параметрах формируется слабое электрическое поле (чуть более  $10^6$  В/см). С этим также может быть связано и отсутствие тока Фаулера-Нордгейма по всей глубине слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В монокристаллическом образце  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляющие суммарной плотности тока имеют большие величины, по сравнению с плотностями токов в наноструктурном аналоге (рисунок 3.13).

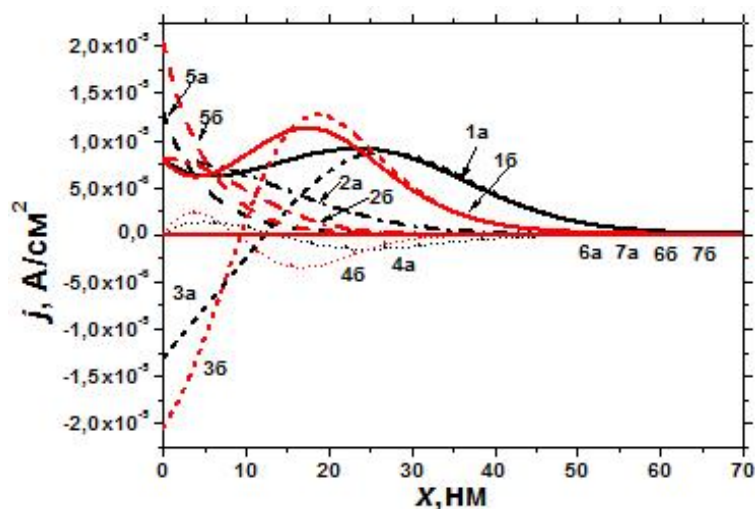


Рисунок 3.13 – Плотности токов в наноструктурном (а) и монокристаллическом (б)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $t = 5$  мс: 1 – суммарный ток, 2 – ток первичных электронов, 3 – ток вторичных электронов, 4 – дырочный ток, 5 - обратный ток, 6 – ток Пула-Френкеля, 7 – ток Фаулера-Нордгейма

Кривая зависимости плотности дырочного тока от глубины  $t = 5$  мс имеет максимум на глубине 5 нм и минимум на глубине 17 нм, затем стремится к нулю. Однако по величине достигает значений  $2,36 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и  $-3,44 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, соответственно. При увеличении времени облучения электронами дырочный ток также становится больше по величине. Плотность обратного тока при  $t = 5$  мс на границе с вакуумом равна  $2,06 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> и в области 35 нм стремится к нулю. При  $t \geq 100$  мс обратный ток монотонно уменьшается и достигает нуля на глубине 40 нм. Величина плотности тока вторичных электронов на границе диэлектрик-вакуум имеет значение  $-2,06 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, далее происходит увеличение значения плотности тока вторичных электронов и наблюдается максимум при 20 нм ( $1,27 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $t = 5$  мс,  $9,94 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $t = 100$  мс и при  $t = 1$  с). Затем при  $t = 5$  мс плотность тока вторичных электронов уменьшается до нуля (55 нм), при  $t = 100$  мс стремится к значению  $4,31 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и при  $t = 1$  с к значению  $7,73 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> на границе диэлектрик - подложка. Величина суммарной

плотности тока у поверхности равна  $8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> и сначала уменьшается до минимума при 4 нм, затем наблюдается увеличение и максимум на глубине  $\sim 20$  нм. После чего плотность тока уменьшается и достигает нуля на глубине 55 нм при  $t = 5$  мс. Суммарная плотность тока при  $t = 100$  мс уменьшается до значения  $4,34 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> на глубине 100 нм. При более длительном воздействии на образец  $t = 1$  с суммарная плотность тока имеет постоянное значение  $7,8 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> по всей глубине.

Обобщенные результаты расчета составляющих плотности тока в наноструктурном и монокристаллическом анионо-дефектном оксиде алюминия приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение плотности суммарного тока и его составляющих на различной глубине в наноструктурном и кристаллическом образцах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени  $t$  облучения электронами

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм
<b><math>t = 5</math> мс</b>				
Суммарный ток	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0
	$6,2 \cdot 10^{-6}$	5	$6,1 \cdot 10^{-6}$	4
	$9,1 \cdot 10^{-6}$	25	$1,1 \cdot 10^{-5}$	18
	0	70	0	55
Ток первичных электронов	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0
	0	55	0	35
Ток вторичных электронов	$- 1,3 \cdot 10^{-5}$	0	$- 2,1 \cdot 10^{-5}$	0
	$8,7 \cdot 10^{-6}$	27	$1,3 \cdot 10^{-5}$	19
	0	70	0	55
Дырочный ток	0	0	0	0
	$1,4 \cdot 10^{-6}$	5	$2,4 \cdot 10^{-6}$	5
	0	13	0	8
	$- 1,5 \cdot 10^{-6}$	25	$- 3,4 \cdot 10^{-6}$	17
	0	50	0	45
Обратный ток	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0
	0	30	0	35

Продолжение таблицы 3.3

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм
<b>t = 100 мс</b>				
Суммарный ток	8,0·10 <sup>-6</sup>	0	8,0·10 <sup>-6</sup>	0
	7,9·10 <sup>-6</sup>	35	7,9·10 <sup>-6</sup>	24
	4,4·10 <sup>-6</sup>	100	4,3·10 <sup>-6</sup>	100
Ток первичных электронов	8,0·10 <sup>-6</sup>	0	8,0·10 <sup>-6</sup>	0
	0	50	0	40
Ток вторичных электронов	- 1,2·10 <sup>-5</sup>	0	- 1,9·10 <sup>-5</sup>	0
	8,3·10 <sup>-6</sup>	30	9,9·10 <sup>-6</sup>	20
	4,6·10 <sup>-6</sup>	100	4,3·10 <sup>-6</sup>	100
Дырочный ток	0	0	0	0
	1,5·10 <sup>-6</sup>	5	2,6·10 <sup>-6</sup>	5
	0	13	0	8
	- 1,6·10 <sup>-6</sup>	25	- 3,7·10 <sup>-6</sup>	17
	0	50	0	50
Обратный ток	1,2·10 <sup>-5</sup>	0	1,9·10 <sup>-5</sup>	0
	0	50	0	40
<b>t = 1 с</b>				
Суммарный ток	8,0·10 <sup>-6</sup>	0	8,0·10 <sup>-6</sup>	0
	7,9·10 <sup>-6</sup>	45	7,9·10 <sup>-6</sup>	32
	7,8·10 <sup>-6</sup>	100	7,7·10 <sup>-6</sup>	100
Ток первичных электронов	8,0·10 <sup>-6</sup>	0	8,0·10 <sup>-6</sup>	0
	0	50	0	40
Ток вторичных электронов	- 1,2·10 <sup>-5</sup>	0	- 1,9·10 <sup>-5</sup>	0
	8,2·10 <sup>-6</sup>	30	9,9·10 <sup>-6</sup>	20
	7,8·10 <sup>-6</sup>	100	7,7·10 <sup>-6</sup>	100
Дырочный ток	0	0	0	0
	1,5·10 <sup>-6</sup>	5	2,6·10 <sup>-6</sup>	5
	0	13	0	8
	- 1,6·10 <sup>-6</sup>	25	- 3,7·10 <sup>-6</sup>	17
	0	50	0	40

Продолжение таблицы 3.3

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм
Обратный ток	1,2·10 <sup>-5</sup>	0	1,9·10 <sup>-5</sup>	0
	0	40	0	40

Анализируя данные таблицы 3.3, можно отметить, что в наноструктурном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плотности токов при выбранных условиях электронной бомбардировки имеют меньшие величины, чем в монокристаллическом аналоге. При  $t = 5$  мс рассматриваемые токи изменяются в приповерхностном слое глубиной до 60 нм. С увеличением времени облучения суммарный и вторичный токи достигают стационарного значения. Величина суммарного тока на границе с вакуумом во всех случаях остается постоянной, поскольку определяется током первичных электронов.

На рисунке 3.14 показано изменение по глубине приповерхностного слоя наноструктурного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> плотностей суммарного тока, токов первичных и вторичных электронов, дырочного тока при потенциале сетки  $U_G = +100$  В для двух случаев: а - при времени облучения  $t = 5$  мс и б - при  $t = 1$  с. На рисунке 3.15 показаны те же составляющие суммарного тока для наноструктуры в сравнении с монокристаллическим образцом при  $t = 1$  с.

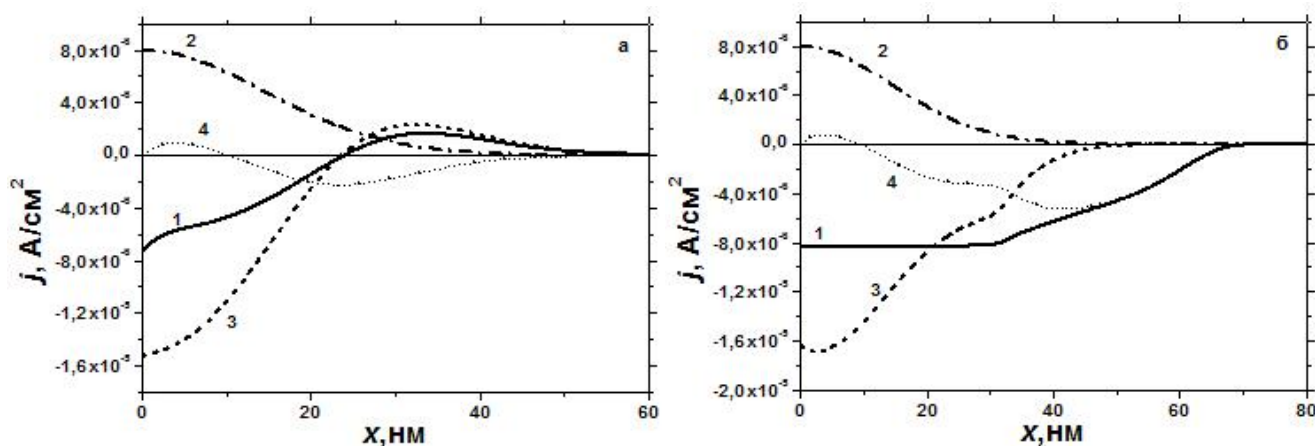


Рисунок 3.14 – Зависимости плотностей токов от глубины слоя наноструктурного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при времени облучения 5 мс (а) и 1 с (б): 1 – суммарный ток, 2 – ток первичных электронов, 3 – ток вторичных электронов, 4 – дырочный ток



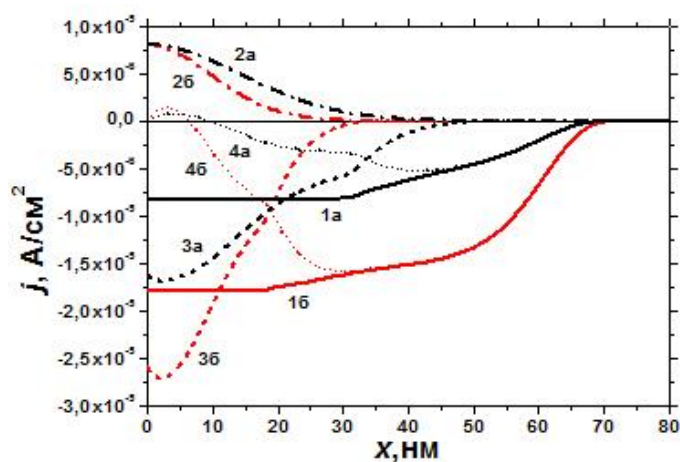


Рисунок 3.15 – Зависимости плотностей токов от глубины слоя наноструктурного (а) и кристаллического (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при времени облучения 1 с: 1 – суммарный ток, 2 – ток первичных электронов, 3 – ток вторичных электронов, 4 – дырочный ток

Как видно из рисунков, во всех случаях плотность тока первичных электронов при увеличении глубины слоя плавно спадает от значения  $8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  на поверхности диэлектрика до нуля на глубине приблизительно 60 нм. При этом она не зависит от времени облучения электронами и от потенциала на сетке, а определяется энергией падающих электронов и удельной плотностью исследуемого образца (см. формулы (3.1) – (3.2)). Плотность дырочного тока изменяется в зависимости от времени облучения и структурного состояния материала (рисунки 3.14.а, 3.14.б, 3.15), и вносит значительный вклад в суммарный ток. Плотность тока вторичных электронов у поверхности наноструктуры равна минус  $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  и у поверхности монокристалла – минус  $2,47 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , далее происходит увеличение значения плотности тока вторичных электронов и на глубине (25-30) нм плотность тока достигает максимума ( $2,34 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  для наноструктуры и  $1,89 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  для монокристалла), а затем стремится к нулю при (50-60) нм.

При электронной бомбардировке наноструктурного образца длительностью  $t = 1 \text{ с}$  и положительной сетке дырочный ток достигает максимума ( $7,57 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ) и уменьшается до минимума ( $-5,23 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) при 40 нм, затем стремится к нулю ближе к границе диэлектрик-подложка. В случае монокристаллического образца у дырочного тока при уменьшении наблюдается перегиб кривой в области 20 нм, далее указанный ток имеет минимум ( $-1,58 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) при 30 нм и стремится к нулю при 80 нм. Считается, что количество созданных при облучении дырочных носителей заряда равно количеству вторичных электронов. При захвате дырки ловушкой образуется некомпенсированный электрон, который возникает или исчезает в обратимом процессе при инжекции носителей заряда.

Плотность тока вторичных электронов на границе с вакуумом имеет значение минус  $1,63 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  для наноструктурного образца и минус  $2,59 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  для монокристаллического,

далее происходит увеличение величины плотности тока вторичных электронов и наблюдается точка перегиба при (20-30) нм. Затем плотность тока вторичных электронов резко увеличивается и стремится к нулю (при 60 нм и 40 нм, соответственно).

Обобщенные результаты расчета составляющих плотности тока в наноструктурном и монокристаллическом анионо-дефектном оксиде алюминия приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Составляющие плотности тока на различной глубине для наноструктурного и кристаллического образца  $Al_2O_3$  в зависимости от времени  $t$  облучения электронами при  $U_G = + 100$  В

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Плотность тока, $A/cm^2$	Глубина, нм	Плотность тока, $A/cm^2$	Глубина, нм
<b><math>t = 5</math> мс</b>				
Суммарный ток	$-7,31 \cdot 10^{-6}$	0	$-1,67 \cdot 10^{-5}$	0
	$-5,58 \cdot 10^{-6}$	5	$-1,56 \cdot 10^{-5}$	2
	$-4,74 \cdot 10^{-6}$	10	$-1,26 \cdot 10^{-5}$	8
	$1,65 \cdot 10^{-6}$	34	$4 \cdot 10^{-7}$	30
	0	60	0	50
Ток первичных электронов	$8 \cdot 10^{-6}$	0	$8 \cdot 10^{-6}$	0
	0	60	0	45
Ток вторичных электронов	$-1,53 \cdot 10^{-5}$	0	$-2,47 \cdot 10^{-5}$	0
	$2,34 \cdot 10^{-6}$	32	$1,89 \cdot 10^{-6}$	25
	0	60	0	50
Дырочный ток	0	0	0	0
	$9,37 \cdot 10^{-7}$	5	$1,62 \cdot 10^{-6}$	3
	0	10	0	7
	$-2,24 \cdot 10^{-6}$	23	$-4,93 \cdot 10^{-6}$	15
	0	60	0	45
<b><math>t = 1</math> с</b>				
Суммарный ток	$-8,3 \cdot 10^{-6}$	0	$-1,79 \cdot 10^{-5}$	0
	$-8,2 \cdot 10^{-6}$	30	$-1,77 \cdot 10^{-5}$	19
	$-3,81 \cdot 10^{-6}$	50	$-1,63 \cdot 10^{-5}$	30
	0	70	$-1,34 \cdot 10^{-5}$	50
			0	80

Продолжение таблицы 3.4

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Глубина, нм
Ток первичных электронов	$8 \cdot 10^{-6}$	0	$8 \cdot 10^{-6}$	0
	0	60	0	40
Ток вторичных электронов	$-1,63 \cdot 10^{-5}$	0	$-2,59 \cdot 10^{-5}$	0
	$-1,69 \cdot 10^{-5}$	3	$-2,72 \cdot 10^{-6}$	2
	$-7,25 \cdot 10^{-6}$	25	$-1,06 \cdot 10^{-5}$	18
	$-5,85 \cdot 10^{-6}$	30	0	40
	0	60		
Дырочный ток	0	0	0	0
	$7,57 \cdot 10^{-7}$	5	$1,45 \cdot 10^{-7}$	3
	0	10	0	7
	$-3,09 \cdot 10^{-6}$	25	$-1,08 \cdot 10^{-5}$	20
	$-3,31 \cdot 10^{-6}$	30	$-1,58 \cdot 10^{-5}$	30
	$-5,23 \cdot 10^{-6}$	42	$-1,34 \cdot 10^{-5}$	50
	0	80	0	80

Приведенные в таблице 3.4 данные показывают, что при  $U_G = +100$  В значительный вклад в суммарный ток вносит дырочная составляющая. Дырочный ток изменяется в зависимости от времени облучения и структурного состояния материала: он меньше в наноструктурном образце.

Следует отметить, что при малой длительности (5 мс) облучения электронами плотность суммарного тока значительно изменяется вблизи поверхности материала и затем переходит в нуль в глубине диэлектрического слоя. При увеличении времени электронной бомбардировки плотность суммарного тока имеет стационарное значение до глубины (20-30) нм, затем так же стремится к нулю.

### 3.4 Моделирование заряжения наноструктурных оксидов алюминия и кремния

Моделирование заряжения наноструктурного оксида алюминия и диоксида кремния с размером частиц 5 нм проводилось при варьировании длительности электронной бомбардировки и энергии первичных электронов  $E_0 = 1$  кэВ. Выбранная величина  $E_0$  близка к энергии электронов, участвующих в процессах переноса заряда в реальных МДП-структурах, на базе которых создаются электронные приборы.

**Оксид алюминия.** Изменение объемной плотности заряда и напряженности электрического поля в зависимости от глубины слоя наноструктурного и кристаллического оксида алюминия при  $U_G = -100$  В и варьировании времени бомбардировки электронами представлено на рисунке , и на рисунке 3.17 при  $U_G = +100$  В.

При отрицательном потенциале сетки  $U_G$  образуется «минус-плюс-минус» структура (рисунок 3.16.а) с отрицательно заряженной поверхностью, областью положительного заряда, на глубине (5 – 30) нм и с максимумом отрицательного заряда на глубине (35 - 45) нм, соответствующей максимальному пробегу  $R$  электронов с энергией 1 кэВ.

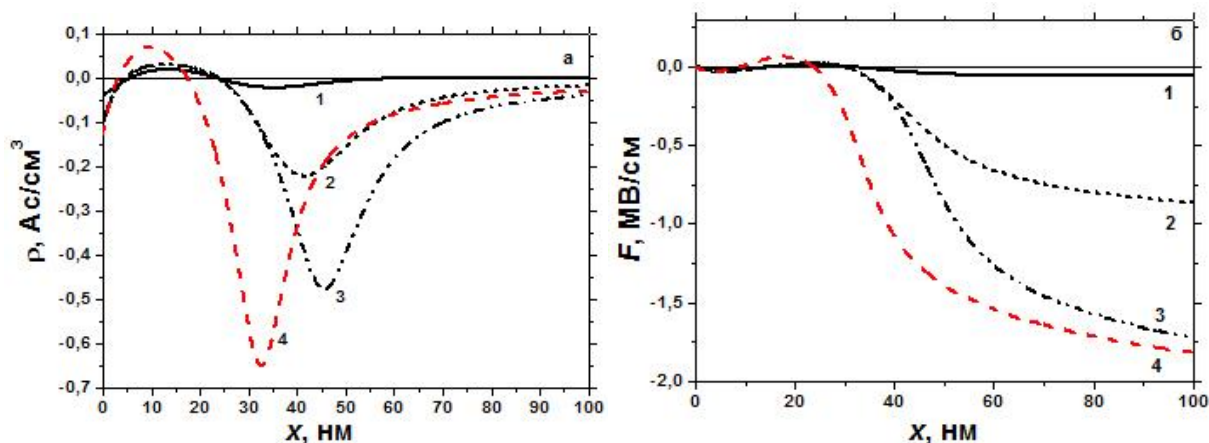


Рисунок 3.16 – Профиль заряда (а) и распределение напряженности электрического поля (б) в приповерхностном слое наноструктурного образца  $Al_2O_3$  для потенциала сетки  $U_G = -100$  В при различной длительности облучения  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 100 мс, 3 – 1 с, в сравнении с монокристаллическим аналогом при  $t$ : 4 – 1 с

Первая зона отрицательного заряда соответствует средней длине пробега электронов для  $Al_2O_3$   $\lambda_{E0} \approx 50 \text{ \AA}$  [54]. Отрицательно заряженная приповерхностная область создается током отраженных электронов. Вторая область отрицательного заряжения от 30 нм и до границы диэлектрик-подложка формируется током вторичных электронов. При длительности электронной бомбардировки 1 с на границе наноструктура - вакуум объемная плотность заряда для  $Al_2O_3$  примерно равна  $0,04 \text{ As/cm}^3$ , для монокристалла данная величина составляет  $0,03 \text{ As/cm}^3$ . Объемная плотность заряда в положительной области достигает значения  $0,03 \text{ As/cm}^3$  для наноструктурного образца и  $0,07 \text{ As/cm}^3$  для монокристаллического. Величина максимума отрицательного заряда при времени облучения образца 1 с имеет значение  $0,47 \text{ As/cm}^3$  для наноструктуры и  $0,65 \text{ As/cm}^3$  для монокристалла. При увеличении времени бомбардировки возрастает ток вторичных электронов, что приводит к незначительному смещению максимума плотности заряда в сторону большей глубины слоя оксида алюминия, а также к росту плотности заряда в результате его накопления в процессе захвата носителей заряда ловушками, существующими в приповерхностном слое. Максимумы областей зарядов разных знаков в

наноструктурном образце находятся на больших глубинах, по сравнению с аналогичными величинами в монокристаллическом аналоге. Это связано с тем, что наноструктура является рыхлой и имеет меньшую удельную плотность материала, вследствие чего носители заряда проникают на большую глубину в диэлектрик.

Плотность заряда, формируемая в наноструктурном оксиде алюминия, меньше по сравнению с кристаллическим образцом. Чем больше время облучения образца, тем существеннее различие между наноструктурой и монокристаллом. Уменьшение объемной плотности заряда в наноструктуре вызвано увеличением ширины запрещенной зоны и влиянием механизма рассеяния электронов на границах наночастиц. При этом уменьшается ток вторичных электронов и дырочный ток, которые формируют отрицательный и положительный заряд в объеме диэлектрика.

При заряджении приповерхностного слоя оксида алюминия в нем создается внутреннее электрическое поле (рисунок 3.16), напряженность которого начинает нарастать на глубине около 30 нм. На поверхности оксида поле практически отсутствует. У границы наноструктуры с подложкой напряженность электрического поля достигает значений до 1,72 МВ/см, на границе монокристалла с подложкой – до 1,82 МВ/см. При увеличении времени облучения указанная величина растет в результате повышения плотности заряда, индуцирующего это электрическое поле (рисунок 3.16).

Обобщенные результаты расчета величин объемной плотности заряда и напряженности электрического поля при отрицательном потенциале на управляющей сетке в наноструктурном и монокристаллическом анионо-дефектном оксиде алюминия приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Величины объемной плотности заряда и напряженности электрического поля для наноструктурного и кристаллического образца  $Al_2O_3$  в зависимости от времени облучения электронами  $t$  при отрицательном потенциале на сетке

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм
<b><math>t = 5</math> мс</b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	-0,040	0	-0,057	0
	0	5	0	4
	0,018	14	0,045	10
	0	23	0	17
	-0,023	35	-0,042	25
	0	60	0	50

Продолжение таблицы 3.5

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	-0,019	5	-0,018	5
	0	16	0	10
	0,011	25	0,035	17
	0	30	0	24
	-0,057	100	-0,057	100
<b><math>t = 100</math> мс</b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	-0,104	0	-0,129	0
	0	5	0	4
	0,029	13	0,071	10
	0	23	0	17
	-0,222	40	-0,303	30
	-0,018	100	-0,014	100
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	-0,034	5	-0,034	5
	0	16	0	10
	0,022	25	0,061	18
	0	30	0	24
	-0,864	100	-0,896	100
<b><math>t = 1</math> с</b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	-0,105	0	-0,129	0
	0	5	0	4
	0,029	13	0,071	10
	0	23	0	17
	-0,478	45	-0,652	33
	-0,041	100	-0,031	100

Продолжение таблицы 3.5

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	-0,034	5	-0,034	5
	0	16	0	10
	0,022	25	0,061	18
	0	30	0	24
	-1,720	100	-1,820	100

Анализируя результаты, приведенные в таблице 3.5, можно отметить, что с увеличением времени бомбардировки происходит рост напряженности электрического поля, объемной плотности заряда из-за его накопления при захвате носителей заряда ловушками, а также смещение максимума объемной плотности заряда в сторону больших глубин. Это обусловлено увеличением тока вторичных электронов при облучении диэлектрического оксида электронами средних энергий в условиях отрицательного потенциала на управляющей сетке.

Плотность заряда и напряженность электрического поля, формируемые в наноструктурном оксиде алюминия, меньше по сравнению с кристаллическим образцом. Чем больше время облучения образца, тем существеннее различие между наноструктурой и монокристаллом. Уменьшение величин указанных параметров в наноструктуре вызвано увеличением ширины запрещенной зоны и влиянием процессов рассеяния электронов на границах наночастиц. При этом уменьшается ток вторичных электронов и дырочный ток, которые формируют отрицательный и положительный заряд в объеме диэлектрика. Кроме того, меньшая удельная плотность наноструктурного образца обуславливает локализацию заряда на больших глубинах, по сравнению с монокристаллом. В свою очередь, созданный заряд индуцирует внутреннее электрическое поле.

Как видно из рисунка 3.17.а, при положительных значениях напряжения  $U_G$  слой монокристаллического  $Al_2O_3$  полностью заряжается положительно, и величина объемной плотности заряда достигает значений  $2,17 \text{ Ас/см}^3$ . При длительности облучения  $t = 5 \text{ мс}$  и  $t = 100 \text{ мс}$  формируется только одна область положительного заряда, созданная дырочным током, с максимумом около 15 нм и 35 нм, соответственно. Также в наноструктурном образце при  $t = 5 \text{ мс}$  можно наблюдать небольшую область отрицательного заряда (объемная плотность заряда достигает  $0,01 \text{ Ас/см}^3$  по модулю) на глубине (37 – 38) нм, поскольку в данной области ток

вторичных электронов соизмерим с дырочным током, и вносит свой вклад. При  $t = 1$  с появляется вторая область положительного заряда (значение в максимуме  $0,67 \text{ Ас/см}^3$  на глубине 60 нм), обусловленная маленьким током Пула-Френкеля. У монокристаллического образца объемная плотность заряда почти в 1,5 раза больше: величина первой области положительного заряда достигает  $3,17 \text{ Ас/см}^3$  при 20 нм. Кроме того, существенно выражена вторая область положительного заряда, значение которой в максимуме равно  $2,65 \text{ Ас/см}^3$ . В монокристаллическом образце заряд локализуется в более узком приповерхностном слое, чем в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , это объясняется уменьшением удельной плотности материала при переходе в наноструктурное состояние. При положительном потенциале на сетке так же, как и при отрицательном, увеличение времени облучения электронами приводит к росту плотности заряда и к незначительному смещению максимумов в сторону большей глубины диэлектрического слоя.

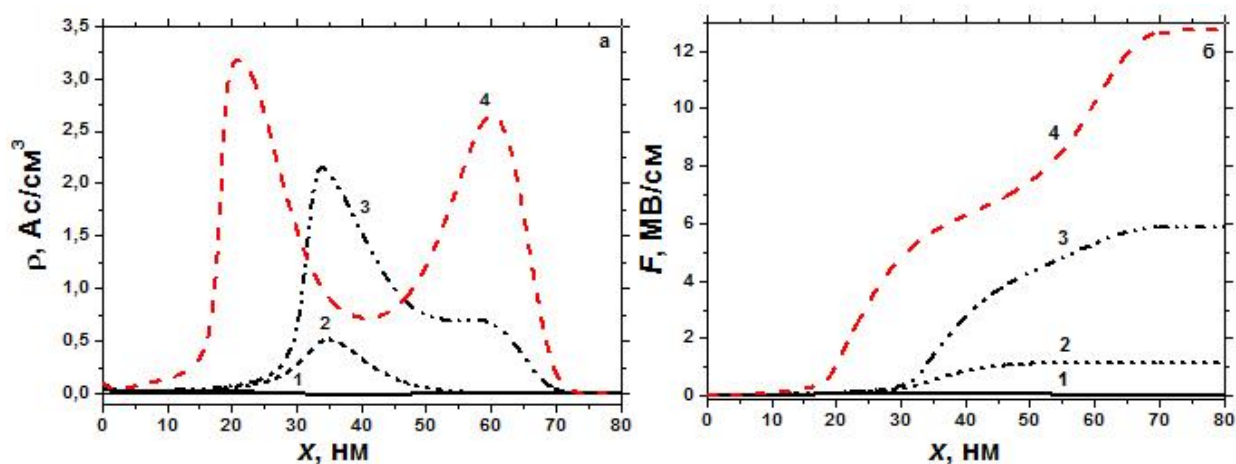


Рисунок 3.17 – Профиль заряда (а) и распределение напряженности электрического поля (б) в приповерхностном слое наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для потенциала сетки  $U_G = +100$  В при различной длительности облучения  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 100 мс, 3 – 1 с, в сравнении с монокристаллическим аналогом при  $t$ : 4 – 1 с

На рисунке 3.17.б представлено распределение напряженности электрического поля в приповерхностном слое наноструктурного и монокристаллического образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для положительного потенциала сетки  $U_G$  при различной длительности облучения  $t$ .

У поверхности наноструктурного образца поле мало, затем после 30 нм наблюдается резкое увеличение. Напряженность электрического поля в наноструктурном образце не превышает  $5,86 \text{ МВ/см}$ . Для кристаллического образца характерен перегиб зависимости на глубине 50 нм, связанный с уменьшением энергии активации электронов с ловушек и возникновением тока Пула Френкеля при напряженности электрического поля более  $10^6 \text{ В/см}$ . При этом напряженность электрического поля достигает  $12,7 \text{ МВ/см}$  на границе диэлектрик-подложка.



Обобщенные результаты расчета величин объемной плотности заряда и напряженности электрического поля при положительном потенциале на управляющей сетке в наноструктурном и монокристаллическом анионо-дефектном оксиде алюминия приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Величины объемной плотности заряда и напряженности электрического поля для наноструктурного и кристаллического образца  $Al_2O_3$  в зависимости от времени облучения электронами  $t$  при положительном потенциале на сетке

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм
<b><math>t = 5</math> мс</b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	0,044	0	0,058	0
	0	5	0	2
	0,237	15	0,638	10
	0	28	0	20
	-0,011	37	-0,014	27
	0	50	0	40
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	0,075	30	0,135	20
	0,056	45	0,124	30
	0,048	100	0,111	100
<b><math>t = 100</math> мс</b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	0,115	0	0,099	0
	0	5	0	3
	0,519	35	1,441	20
	0	60	0	60
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	0,259	30	0,525	20
	1,040	45	2,030	30
	1,150	100	2,520	100

Продолжение таблицы 3.6

Структурное состояние	Наноструктурное (размер частиц 5 нм)		Монокристаллическое	
	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм	Величина исследуемого параметра	Глубина, нм
<b><math>t = 1 \text{ с}</math></b>				
Объемная плотность заряда, Ас/см <sup>3</sup>	0,115	0	0,101	0
	0	5	0	3
	2,172	34	3,177	20
	0,670	60	0,715	40
	0	73	2,659	60
Напряженность электрического поля, МВ/см	0	0	0	0
	0,340	30	1,050	20
	3,670	45	4,810	30
	5,790	67	7,450	50
	5,860	100	12,60	70
		12,70	100	

Данные, приведенные в таблице 3.6, свидетельствуют о том, что при положительном потенциале на сетке так же, как и при отрицательном, напряженность электрического поля и объемная плотность заряда в наноструктурном образце меньше, чем в монокристалле. Локализация заряда соответствует размерам наночастиц. Приповерхностный слой заряжен положительно, однако в наноструктурном образце область положительного заряда значительно шире и при больших временах облучения можно наблюдать вторую область положительного заряда, связанную с возникновением тока Пула Френкеля. Также увеличение времени облучения электронами приводит к росту напряженности электрического поля и плотности заряда, а также к несущественному смещению максимумов объемной плотности заряда в сторону меньшей глубины диэлектрического слоя.

**Диоксид кремния.** На рисунке 3.18 показано изменение плотности тока первичных электронов, плотности тока вторичных электронов, плотности дырочного тока, плотности тока Фаулера-Нордгейма при времени облучения образца SiO<sub>2</sub> 5 мс, энергии электронов  $E_0 = 1 \text{ кэВ}$  и  $U_G = 0 \text{ В}$  на поверхности образца. Как видно из рисунка, плотность тока первичных электронов при увеличении глубины слоя плавно уменьшается от значения  $8 \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$  на поверхности диэлектрика до 0 на глубине приблизительно 50 нм. Плотность дырочного тока и тока Фаулера-

Нордгейма изменяются в зависимости от времени облучения, и они начинают вносить основной вклад в суммарный ток при высоких напряженностях электрического поля на глубинах, близких к границе пленка-подложка.

Как видно из рисунка 3.19, при малой длительности облучения ( $t < 300$  мс) плотность суммарного тока значительно изменяется в слое на глубине до 60 нм, а затем постепенно уменьшается при приближении к границе пленка-подложка и при времени облучения 5 мс переходит в нуль на глубине приповерхностного слоя около 70 нм. При больших временах электронной бомбардировки ( $t > 300$  мс) плотность тока изменяется не существенно с ростом глубины диэлектрического слоя и переходит в стационарное состояние при  $t > 1$  с (кривая 3). Основной вклад в формирование суммарного тока при выбранных параметрах моделирования вносят токи первичных и вторичных электронов, а также дырочный и обратный токи.

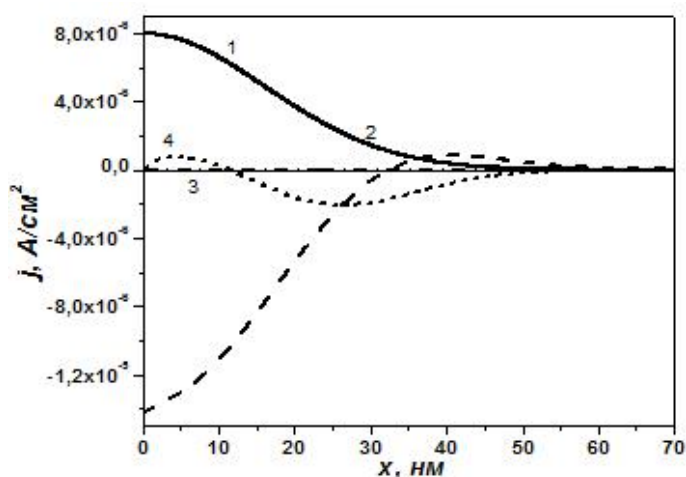


Рисунок 3.18 – Изменение плотности токов от глубины слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при длительности облучения 5 мс: 1 – первичного тока; 2 – вторичного тока; 3 – тока Фаулера-Нордгейма; 4 – дырочного тока

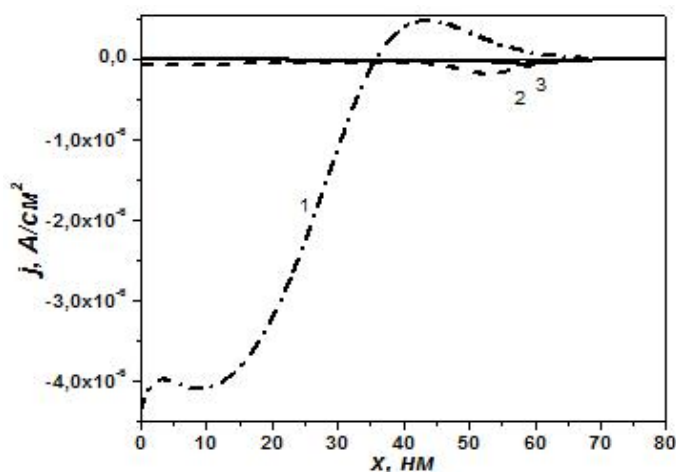


Рисунок 3.19 – Зависимость плотности суммарного тока от глубины слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при различной длительности облучения  $t$ : 1 – 5 мс, 2 – 300 мс, 3 – 1 с

Моделирование динамики возникновения токов проводилось при учете следующих особенностей наноструктуры: изменения ширины запрещенной зоны, энергетической глубины центров захвата носителей заряда, удельной плотности материала и процессов рассеяния электронов на границах наночастиц.

Для сравнения процессов заряжения приповерхностных слоев наноструктурного и кристаллического  $\text{SiO}_2$  были проведены расчеты плотности инжектированного заряда (рисунок 3.20) и внутреннего электрического поля (рисунок 3.21) для кристалла и наноструктуры  $\text{SiO}_2$  с размером частиц 5 нм при длительности облучения  $t = 1$  с.

На рисунке 3.20 показан процесс формирования области инжектированного заряда. В приповерхностном слое кристаллического и наноструктурного  $\text{SiO}_2$  создается «минус-плюс» структура с отрицательно заряженной приповерхностной областью, которая создана током первичных и вторичных электронов. Область положительного заряда, сформированного дырочным током, возникает на глубине (10-80) нм. При выбранной энергии бомбардирующих электронов (1 кэВ) локализация электронов в диэлектрике происходит вблизи поверхности. Это связано с тем, что для электронов с указанными энергиями существенны процессы рассеяния на фононах, в результате чего они быстро термализуются в объеме диэлектрика и захватываются ловушками.

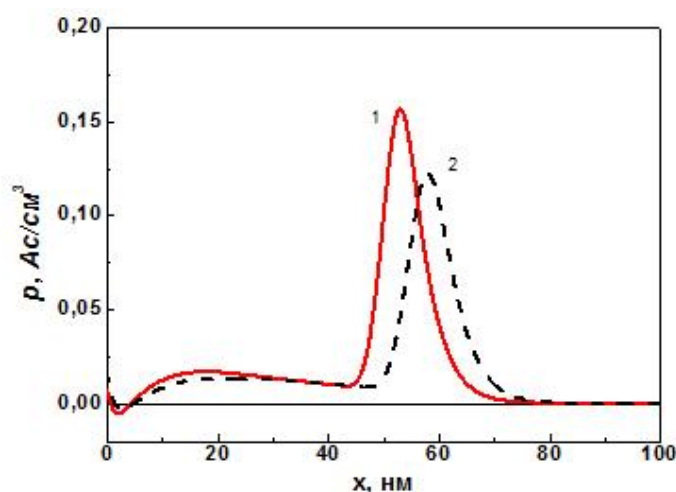


Рисунок 3.20 – Профиль заряда в приповерхностном  $\text{SiO}_2$  слое при стационарном токе в приповерхностном слое образца: 1 – монокристалл  $\text{SiO}_2$ , 2 – наноструктура  $\text{SiO}_2$

Плотность заряда, формируемая в наноструктурном диоксиде кремния, несколько уменьшается по сравнению с кристаллическим образцом вследствие увеличения ширины запрещенной зоны и влияния рассеяния электронов на границах наночастиц. При этом падает скорость образования вторичных электронов в объеме исследуемого образца, что обуславливает уменьшение значений тока вторичных электронов и дырочного тока, которые формируют отрицательный и положительный заряд в объеме диэлектрика. Влияние изменения энергетической

глубины центров захвата невелико, поскольку данный фактор становится существенным в сильных электрических полях (более  $10^6$  В/см).

Формирование инжектированного заряда сопровождается образованием внутреннего электрического поля (рисунок 3.21). Это поле, созданное в наноструктурном  $\text{SiO}_2$ , имеет величину напряженности меньшую, чем в монокристаллическом образце (рисунок 3.21). Вблизи поверхности поле мало, и на глубине свыше 10 нм значения его напряженности резко увеличиваются и достигают 0,518 МВ/см в наноструктуре и 0,584 МВ/см в монокристалле.

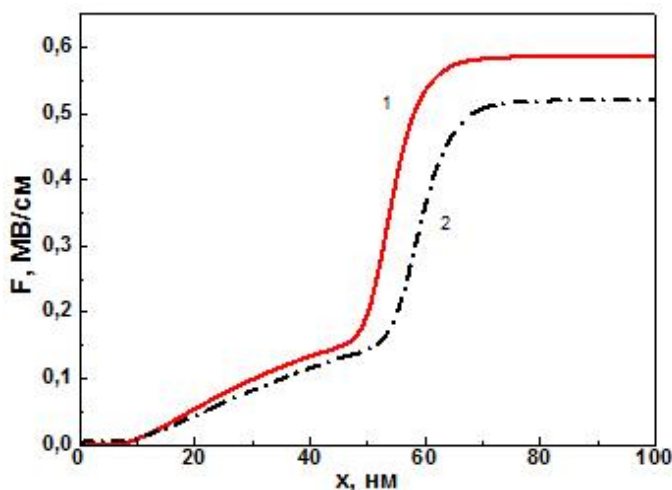


Рисунок 3.21 – Распределение напряженности электрического поля в приповерхностном слое при  $t = 1$  с: 1 – кристаллический  $\text{SiO}_2$ , 2 – наноструктурный  $\text{SiO}_2$

При зарядке поверхности диэлектрического материала можно наблюдать уменьшение энергетической глубины ловушек в зонной структуре вследствие эффекта Пула-Френкеля. В присутствии электрического поля вероятность выхода электронов из ловушек увеличивается [6].

Оценить изменение энергии  $\Delta E_d$  можно по следующей формуле [74]:

$$\Delta E_d = 2 \cdot \beta \cdot F^{1/2}, \quad (3.6)$$

$$\beta = \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right)^{1/2}, \quad (3.7)$$

где  $F$  – напряженность электрического поля;  $e$  – элементарный заряд;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная. При облучении наноструктурного  $\text{SiO}_2$  электронами средних энергий величина напряженности электрического поля не превышает  $5,18 \cdot 10^5$  В/см. В этом случае энергетическая глубина ловушки изменяется на величину 0,28 эВ. При облучении наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  электронами средних энергий величина напряженности электрического поля не превышает  $5,09 \cdot 10^5$  В/см, при этом энергетическая глубина ловушки изменяется на величину 0,19 эВ.

**Зарядение при облучении наносекундными импульсами электронов.** При облучении диэлектрика короткими импульсами электронов с энергией  $\sim 100 - 150$  кэВ часть электронов

проникает на глубину порядка десятков микрометров, расходуя свою энергию на ионизацию атомов, создавая электронно-дырочные пары.

Максимальная глубина проникновения заряда  $R$  в зависимости от начальной энергии первичных электронов  $E_0$  ( $\sim 100 - 150$  кэВ) для кристаллических  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.7) вычисляется с использованием эмпирической формулы (3.3).

Интенсивность образования электронно-дырочных пар зависит от энергетических потерь  $dE/dx$  рассеянных первичных электронов в твердом теле и энергии возбуждения вторичного электрона  $E_i$  [6]. Величину  $dE/dx$  можно рассчитать согласно эмпирическому выражению [1]:

$$\frac{dE}{dx}(x, E_0) = -2 \cdot x \cdot e^4 \cdot N \cdot z^2 \cdot \frac{\ln\left(\frac{2 \cdot E_0}{E_i}\right)}{E_0}, \quad (3.8)$$

где  $x$  – глубина слоя диэлектрика,  $e$  – элементарный заряд,  $N$  – концентрация атомов в веществе;  $z$  – эффективный заряд;  $E_0$  – начальная энергия первичных электронов;  $E_i$  – энергия образования вторичных электронов.

Плотность ионизации при энергиях бомбардирующих электронов  $\sim 100 - 150$  кэВ высока из-за лавинного образования носителей заряда в объеме вещества, большая часть которых после термализации эффективно заполняет ловушки разного знака и энергетической глубины.

При моделировании заряжения поверхности на этапе расчета плотностей токов вторичных электронов, Пула-Френкеля и Фаулера-Нордгейма необходимо учитывать коэффициент  $W_{AV}(x, F)$ , отвечающий за вероятность лавинного образования носителей заряда [70]:

$$W_{AV}(x, F) = \exp[\alpha(F) \cdot x], \quad \alpha(F) = \ln 2 \cdot \frac{F}{U_i}, \quad (3.9)$$

где  $U_i$  – потенциал ионизации, рассчитывается из [70]

$$U_i \approx 3E_g. \quad (3.10)$$

Кроме того, при лавинном образовании носителей заряда образуется дополнительный дырочный ток [58]:

$$j_{HTD}^{HRD}(x) = \left[ j_{HTD}^{HRD}(x \pm \Delta x) + \frac{1}{2} \Delta j_H^*(x) \cdot \Delta x \right] \cdot W_{HT}^{HR}(\Delta x, F) \cdot W_{HE}(\Delta x, \rho_E) \times \\ \times W_{HH}(\Delta x, \rho_H) \quad (3.11)$$

$$\Delta j_H^*(x) = j_{FN}(x) \cdot [W_{ER}(\Delta x, F) \cdot W_{EH}(\Delta x, \rho_H) - 1], \quad (3.12)$$

Полный дырочный ток:

$$j_H(x, E_0, F) = j_{HT}(x) + j_{HTD}(x) - j_{HR}(x) - j_{HRD}(x). \quad (3.13)$$

Наши расчеты показали, что при облучении образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  наносекундными импульсами электронов с энергией 130 кэВ также происходит заряжение приповерхностного слоя образцов и формируется внутреннее электрическое поле (рисунок 3.22), величина напряженности

которого нарастает монотонно с увеличением глубины до стационарного значения при глубине  $\sim 48$  мкм для монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 78$  мкм для наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\sim 80$  мкм для монокристаллического  $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 90$  мкм для наноструктурного  $\text{SiO}_2$ . В данном случае поверхность заряжается отрицательно с максимумом объемной плотности заряда на глубине 15 мкм ( $-1,83 \cdot 10^{-5}$  Ас/см<sup>3</sup>) в монокристалле и 26 мкм ( $-1,12 \cdot 10^{-5}$  Ас/см<sup>3</sup>) в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 мкм ( $-1,13 \cdot 10^{-5}$  Ас/см<sup>3</sup>) в монокристаллическом  $\text{SiO}_2$  и 30 мкм ( $-9,82 \cdot 10^{-6}$  Ас/см<sup>3</sup>) в наноструктурном  $\text{SiO}_2$ , в отличие от случая облучения электронами средних энергий, когда образуются как положительные, так и отрицательные области заряда. При этом величины объемной плотности заряда и напряженности электрического поля при облучении оксидов наносекундными импульсами электронов высоких энергий значительно меньше, чем в случае воздействия на образец электронами средних энергий, поскольку интенсивная рекомбинация электронно-дырочных пар при высокой плотности возбуждения уменьшает число электронов, способных термализоваться после окончания импульса и создавать заряд при захвате на ловушки. В экспериментальных исследованиях зарядение поверхности диэлектриков не наблюдается, поскольку заряд быстро стекает на проводящий держатель вследствие высокой проводимости исследуемого образца.

При увеличении длительности облучения до  $t = 1$  мкс поверхность также заряжается отрицательно с максимумом объемной плотности заряда на глубине 3 мкм ( $-9,75 \cdot 10^{-5}$  Ас/см<sup>3</sup>) в монокристалле и 4 мкм ( $-8,21 \cdot 10^{-5}$  Ас/см<sup>3</sup>) в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 мкм ( $-9,41 \cdot 10^{-4}$  Ас/см<sup>3</sup>) в монокристаллическом  $\text{SiO}_2$  и 1 мкм ( $-8,2 \cdot 10^{-4}$  Ас/см<sup>3</sup>) в наноструктурном  $\text{SiO}_2$ . Видно, что с увеличением времени облучения происходит более интенсивное накопление заряда в тонком приповерхностном слое образца. Кроме того формируется вторая область отрицательного заряда на границе диэлектрик – подложка вследствие лавинного образования носителей заряда и туннелирования электронов из подложки. Напряженность электрического поля на границе с подложкой достигает больших значений (1,84 МВ/см для наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,43 МВ/см для монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1,39 МВ/см для наноструктурного  $\text{SiO}_2$ , 1,76 МВ/см для монокристаллического  $\text{SiO}_2$ ).

До 30 мкм объемная плотность заряда и напряженность электрического поля больше в оксиде алюминия, после 30 мкм – в диоксиде кремния. Разницу значений можно объяснить различными параметрами исследуемых оксидов.

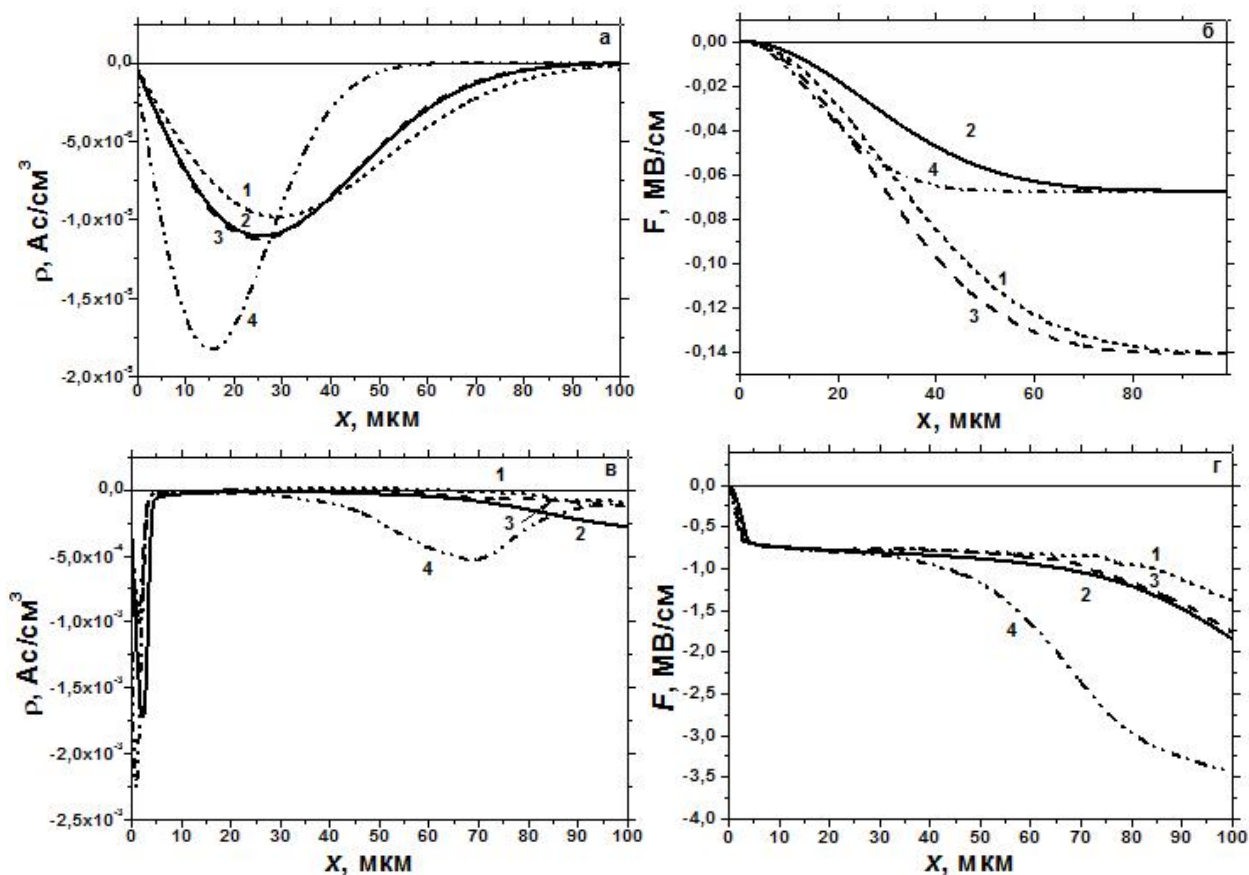


Рисунок 3.22 – Распределение объемной плотности заряда (а, в) и напряженности электрического поля (б, г) в приповерхностном слое при облучении импульсами электронов длительностью

$t = 1$  нс (а, б) и  $t = 1$  мкс (в, г) с  $E_0 = 130$  кэВ:

- 1 – наноструктурный SiO<sub>2</sub>; 2 – наноструктурный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – монокристаллический SiO<sub>2</sub>;  
4 – монокристаллический Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

При облучении диэлектриков наносекундным импульсом электронов указанных энергий эффект Пула-Френкеля влияет на величину энергетической глубины мелких ловушек, т.к. при рассчитанной величине напряженности электрического поля  $6,75 \cdot 10^4$  В/см в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $1,4 \cdot 10^5$  В/см в SiO<sub>2</sub> изменение энергетической глубины ловушек не существенно (0,07 эВ и 0,14 эВ, соответственно).

### 3.5 Влияние размера наночастиц и потенциального барьера на их границах на зарядение поверхности наноструктурного SiO<sub>2</sub> при бомбардировке электронами средних энергий

Для анализа особенностей и более глубокого понимания процессов зарядения поверхности и приповерхностных слоев наноструктурного диоксида кремния при воздействии пучком электронов с энергией  $E_0 = 1$  кэВ рассматривалось влияние различных параметров (начальной энергии первичных электронов, размера наночастиц, величины потенциального барьера на границах наночастиц) на процессы зарядения поверхности. При фиксированных значениях двух



параметров, приведенных выше, было исследовано влияние третьего на характеристики заряжения диэлектрических слоев.

### 3.5.1 Влияние размера наночастиц на заряджение поверхности диоксида кремния

Для того чтобы оценить влияние размера наночастиц на заряджение поверхности диоксида кремния при воздействии пучком электронов моделировались следующие параметры: величины плотности суммарного тока, объемной плотности заряда и напряженности электрического поля в приповерхностном слое наноструктурного диоксида кремния. Расчеты проводились при фиксированном значении величины потенциального барьера на границах наночастиц  $\chi = 0,5$  эВ и при начальной энергии первичных электронов  $E_0 = 1$  кэВ (рисунки 3.23-3.24).

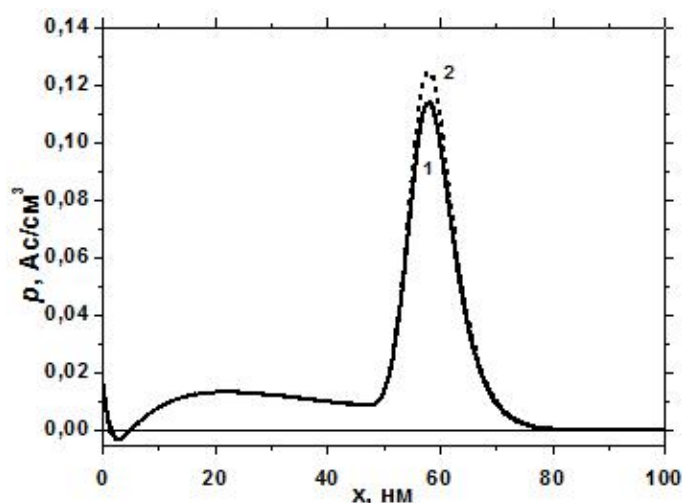


Рисунок 3.23 – Зависимость величины объемной плотности заряда от глубины слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при величине потенциального барьера на границах наночастиц 0,5 эВ и размерах наночастиц: 1 – 3 нм; 2 - 10 нм

Из рисунка 3.23 видно, что образуется «плюс-минус» структура с положительно заряженной поверхностью и областью отрицательного заряда. Отрицательный заряд формируется за счет захвата электронов ловушками с максимальной плотностью на глубине, зависящей от энергии электронного пучка (максимум отрицательного заряда на глубине (13-15) нм, соответствует максимальному пробегу  $R$  электронов с энергией 100 эВ). Следует отметить, что величина положительного заряда при фиксированном значении потенциального барьера несколько уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Это можно объяснить тем, что при меньшем размере наночастицы более существенно изменяется ширина запрещенной зоны, а также происходит уменьшение энергии первичных электронов в приповерхностном слое образца и глубины проникновения заряда из-за рассеяния электронов на границах наночастиц. Указанные факторы влияют на интенсивность образования внутренних вторичных электронов и, как

следствие, на плотность тока вторичных электронов, сокращая влияние дырочной составляющей суммарного тока.

На рисунке 3.24 представлены графики зависимостей величины напряженности электрического поля от глубины диэлектрического слоя в наноструктурном  $\text{SiO}_2$  при различных размерах наночастиц.

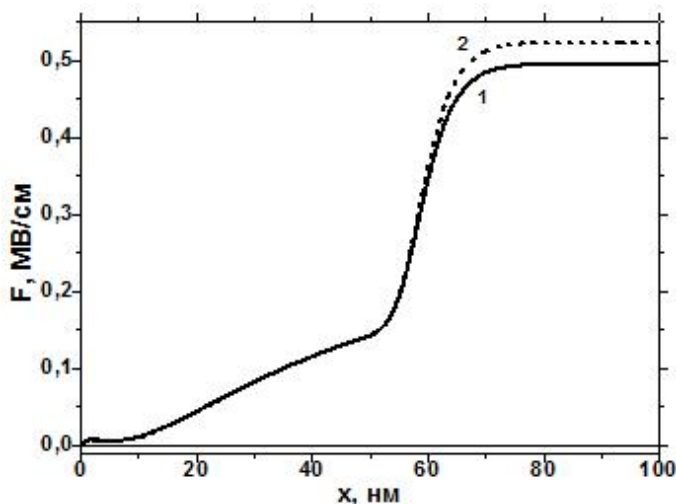


Рисунок 3.24 – Зависимость величины напряженности электрического поля по глубине диэлектрического слоя наноструктурного  $\text{SiO}_2$  при величине потенциального барьера на границе наночастиц 0,5 эВ и размерах наночастиц: 1 – 3 нм; 2 – 10 нм

Так как при  $U_G = 0$  поверхность заряжена положительно, вблизи этой области формируется внутреннее положительное электрическое поле с максимальным значением напряженности на границе с подложкой. Для наноструктуры с размером частиц 10 нм наблюдается большая напряженность электрического поля на глубине, превышающей 50 нм, чем при величине зерна 3 нм. Данный факт можно объяснить большими значениями объемной плотности заряда в наноструктуре с размером наночастиц 10 нм.

В результате моделирования заряжения при  $E_0 = 1$  кэВ были выявлены следующие закономерности: при уменьшении размеров наночастиц увеличиваются объемная плотности заряда и напряженность электрического поля. В данном компьютерном эксперименте были учтены все особенности наноструктур. При уменьшении размера наночастиц изменялась также ширина запрещенной зоны и, следовательно, уменьшалась скорость образования вторичных электронов в объеме. Одновременно происходило рассеяние электронов на границах наночастиц, что также приводило к уменьшению скорости образования вторичных электронов. Как известно, данная величина влияет на значения тока вторичных электронов и дырочного тока, которые формируют отрицательный и положительный заряд в объеме диэлектрика. Таким образом, можно сделать вывод о том, что на изменение объемной плотности заряда могли влиять оба указанных выше фактора, характерных для наноструктуры.

### 3.5.2 Заряжение поверхности диоксида кремния при изменении потенциального барьера на границе наночастиц

Оценка влияния потенциального барьера на границе наночастиц на процессы заряжения слоя диоксида кремния при воздействии пучком электронов была выполнена при размере наночастиц 10 нм и при начальной энергии первичных электронов  $E_0 = 100$  эВ (рисунки 3.25-3.26).

На рисунке 3.25 представлены графики зависимостей объемной плотности заряда от глубины слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при различных значениях величины потенциального барьера.

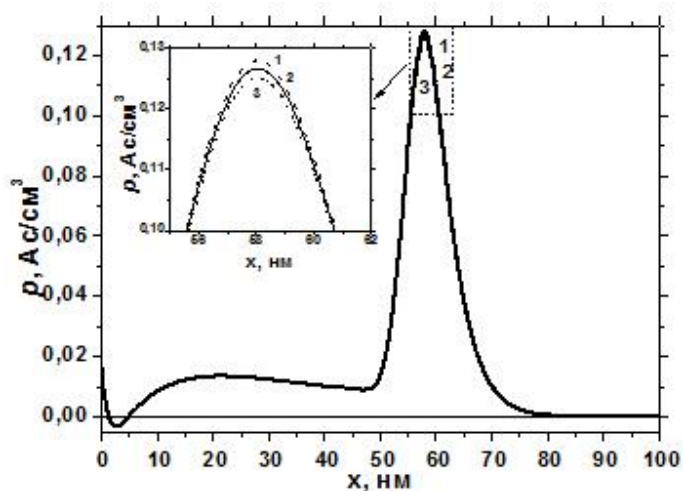


Рисунок 3.25 – Зависимость величины объемной плотности заряда от глубины слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при размере наночастицы 10 нм и различных значениях величины потенциального барьера на границах наночастиц: 1 – 0,1 эВ; 2 – 0,3 эВ; 3 – 0,5 эВ. На вставке представлен максимум данной зависимости в большем масштабе

При нулевом потенциале сетки  $U_G$  образуется «минус-плюс» структура с отрицательно заряженной поверхностью и областью положительного заряда.

При зарядении приповерхностного слоя диоксида кремния в нем формируется внутреннее электрическое поле. На рисунке 3.26 представлены графики зависимостей напряженности электрического поля от глубины диэлектрического слоя наноструктурного SiO<sub>2</sub> при различных значениях потенциального барьера. Так как поверхность заряжена положительно, вблизи этой области формируется внутреннее положительное электрическое поле с максимальным значением напряженности электрического поля на границе с подложкой.

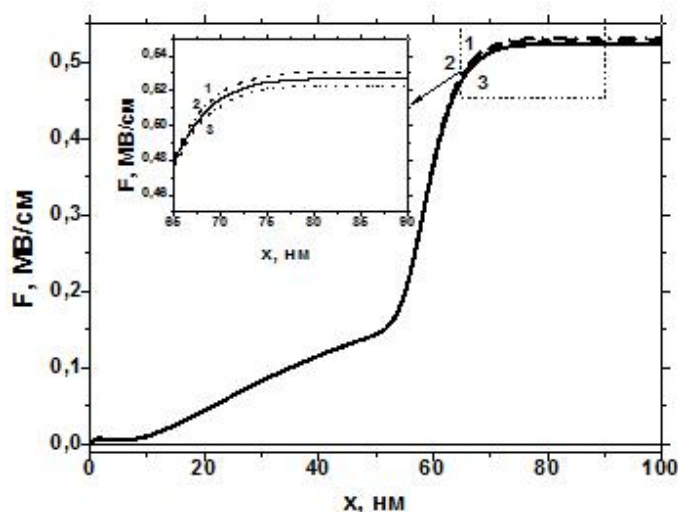


Рисунок 3.26 – Зависимость напряженности электрического поля по глубине диэлектрического слоя наноструктурного  $\text{SiO}_2$  с размером частиц 10 нм при различных значениях потенциального барьера на границах наночастиц: 1 – 0,1 эВ; 2 – 0,3 эВ; 3 – 0,5 эВ. На вставке представлена также зависимость

При увеличении потенциального барьера на границе наночастиц уменьшается объемная плотность заряда и напряженность электрического поля на глубине, превышающей 60 нм. Описываемый компьютерный эксперимент проводился при неизменном размере наночастиц. Таким образом, наблюдаемое увеличение объемной плотности заряда в наноструктуре  $\text{SiO}_2$  на глубине  $> 60$  нм вызвано рассеянием электронов на границах наночастиц. При рассеянии электроны теряют часть своей энергии, вследствие чего уменьшается скорость образования вторичных электронов в объеме образца. Происходит уменьшение плотности тока, объемной плотности заряда и напряженности электрического поля. Следует заметить, что влияние рассматриваемого механизма невелико, поскольку изменение параметров заряжения при увеличении энергии потенциального барьера на границах наночастиц несущественно.

## Выводы

1 Обоснован выбор эмпирических формул и получены зависимости максимальной глубины проникновения заряда для различных диапазонов энергий бомбардирующих электронов, соответствующие экспериментальным данным.

2 Апробированы физическая модель, алгоритмы расчета и разработанное программное обеспечение на примере расчетов основных параметров заряжения для кристаллического диоксида кремния, подвергнутого электронной бомбардировке. Полученные величины максимальной глубины проникновения заряда, его объемной плотности и напряженности электрического поля хорошо соответствуют литературным данным.

3 Исследована динамика токов, возникающих в наноструктурном и монокристаллическом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  во время электронной бомбардировки с различной длительностью. Рассчитаны профили и величины объемного заряда, распределения электрического поля по глубине приповерхностного слоя.

4 Установлено, что с увеличением времени электронной бомбардировки происходит рост напряженности электрического поля, объемной плотности заряда из-за его накопления при захвате носителей заряда ловушками, при этом максимум объемной плотности заряда смещается в сторону больших глубин.

5 Показано, что знак потенциала  $U_G$  на управляющей сетке определяет структуру заряда и токи, формирующие суммарный ток во время электронной бомбардировки. При  $U_G < 0$  в приповерхностном слое оксидного диэлектрика формируется «минус – плюс – минус» структура заряда. При  $U_G > 0$  поверхность заряжается положительно.

6 Расчеты показали, что за отрицательное зарядение поверхности ответственны обратный ток и ток вторичных электронов. Положительный заряд в объеме оксидов алюминия и кремния формирует дырочная составляющая суммарного тока.

7 Уменьшение размера наночастиц приводит к возрастанию объемной плотности заряда и напряженности электрического поля, что обусловлено изменением ширины запрещенной зоны и рассеянием электронов на многочисленных границах наночастиц.

8 Возникающее в исследуемых оксидах при зарядении поверхности электрическое поле уменьшает энергетическую глубину центров захвата носителей заряда вследствие эффекта Пула-Френкеля. Указанный эффект в меньшей степени проявляется при облучении наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наносекундным импульсом электронов с энергией 130 кэВ по сравнению с электронной бомбардировкой различной длительности.

9 Весь комплекс результатов, полученных при моделировании зарядения поверхности и приповерхностных слоев при воздействии пучков электронов разных энергий, свидетельствует о том, что наноструктуры оксидов кремния и алюминия более устойчивы к облучению, чем монокристаллы. В наноструктурах больше глубина проникновения заряда, меньше его плотность и напряженность индуцированного электрического поля. Эти результаты хорошо коррелируют с известными фактами увеличения электрической и радиационной прочности в наноструктурных диэлектриках и полупроводниках.

## **Глава 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТОДО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ**

При рассмотрении заряжения поверхности и приповерхностных слоев наноструктурных оксидных диэлектриков под воздействием электронного пучка учитывались процессы релаксации, связанные с транспортом электронов в условиях электрон-фоонных взаимодействий, их термализация и захват на ловушки. Релаксационные процессы следуют за возбуждением образца, когда электроны пучка взаимодействуют с атомами и электронами образца и, претерпевая неупругое рассеяние, вызывают ионизацию атомов, переход их в возбужденное состояние. Именно за счет неупругих взаимодействий в образце возникает катодолюминесценция. Поэтому совместное рассмотрение заряжения поверхности и катодолюминесценции представляет научный интерес.

Кроме того, как было показано выше, при заряжении приповерхностных слоев диэлектрика под действием электронного пучка может уменьшаться энергетическая глубина ловушек вследствие эффекта Пула-Френкеля (раздел 3.4). Поэтому заряжение может оказывать влияние на параметры рекомбинационной люминесценции и ее затухание. Как было показано в предыдущей главе, облучение исследуемых образцов короткими импульсами электронов вызывает меньшее заряжение, чем стационарная электронная бомбардировка. В этой связи на первом этапе целесообразно рассматривать катодолюминесценцию как канал релаксации при возбуждении образцов коротким импульсным пучком, поскольку при этом можно не учитывать не только заряжение поверхности, но и исключить увеличение температуры образца. Немаловажным преимуществом импульсного облучения является высокая яркость свечения и, как следствие, наилучшие условия для регистрации люминесценции. На втором этапе следует учесть влияние заряжения на кинетику затухания катодолюминесценции.

Для выявления общих закономерностей релаксационных процессов, которые протекают под действием импульсного возбуждения, целесообразно рассмотреть также фотолюминесценцию (ФЛ), поскольку заряжение поверхности при возбуждении импульсным пучком квантов практически отсутствует, однако релаксационные процессы близки по природе тем, которые протекают при импульсной катодолюминесценции.

### **4.1 Образцы и экспериментальные методики**

В качестве объекта исследования были выбраны наноструктурные керамики и монокристаллические образцы анионо-дефектного оксида алюминия. Для синтеза

люминесцирующей нанокерамики предварительно были изготовлены методом электрического взрыва алюминиевой проволоки [24] нанопорошки оксида алюминия. Последующая седиментация позволяла получить партии слабо агрегированных порошков с относительно однородными по размеру частицами в диапазоне 20-70 нм. Химический анализ исходных нанопорошков проведен с помощью спектрометра PDS-2 атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением. Результаты анализа приведены в таблице 4.1. Из данных таблицы следует, что в исходных нанопорошках содержится ряд примесей, люминесцирующих в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , из которых наибольшую концентрацию имеют примеси магния и железа. Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью рентгеновского дифрактометра D8 DISCOVER с  $\text{Cu}(K_\alpha)$  излучением и графитовым монохроматором, позволил установить наличие в порошках метастабильных фаз оксида алюминия:  $\gamma$  (65 %) и  $\delta$  (35 %). Порошки подвергались магнитоимпульсному компактированию [96] с давлением около 2 ГПа при температуре 450 °С, что позволяло получать заготовки для экспериментальных образцов в виде таблеток диаметром 10-15 мм и толщиной до 1 мм. Для изготовления керамических образцов полученные компакты спекались при температуре 1550 °С в течение 30 минут в вакуумной электропечи ( $10^{-4}$  Тор). Термообработка при указанной температуре была необходима для полного завершения перехода нестабильных  $\gamma$  и  $\delta$ -фаз в стабильную  $\alpha$ -фазу оксида алюминия. Вакуумная среда при синтезе керамических образцов требовалась для создания в них кислородных вакансий, служащих ловушками электронов, которые участвуют в люминесценции.

Таблица 4.1 – Химический состав нанопорошка оксида алюминия

Примесь	Cr	Ti	Mg	Fe
Массовая доля, %	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$

Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma VP с катодом Шоттки использовался для анализа размеров и формы частиц на поверхности керамики.

Для сравнения были исследованы также монокристаллы анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выращенные из номинально чистого сырья, очищенного зонной плавкой, в котором содержание каждой из указанных в таблице 4.1 люминесцирующей примеси было меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  вес. %, кроме хрома, имевшего концентрацию  $1,3 \cdot 10^{-4}$  вес. %. Монокристаллы выращивались методом Степанова из расплава в присутствии углерода, обеспечивающего восстановительные условия [97]. Согласно данным оптического поглощения, концентрация F-центров, созданных кислородными вакансиями с двумя захваченными электронами, составляла в образцах приблизительно  $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Исследуемые монокристаллы имели форму дисков толщиной 1 мм, диаметром 5 мм.

С учетом широкой запрещенной зоны оксида алюминия (9,4 эВ) и необходимости высокой плотности возбуждения экспериментальные спектры ФЛ керамики анионо-дефектных образцов

были записаны при возбуждении импульсным синхротронным излучением (СИ) в вакуумной ультрафиолетовой области ( $E_{exc}=10,8$  эВ) на станции SUPERLUMI, Гамбург (лаборатория HASYLAB, канал I, синхротрон DESY) [98]. Для регистрации использовались 0,3 м – монохроматор ARC Spectra Pro-300i, фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Hamamatsu R6358P. Экспериментальные спектры ФЛ монокристаллических образцов анионо-дефектного оксида алюминия были измерены на вакуумном спектрометре McPherson VuVAS 1000 + при стационарном возбуждении в дальней ультрафиолетовой области ( $E_{exc}=7,7$  эВ). Измерения проводились при комнатной температуре. Источником излучения служила дейтериевая лампа (150 Вт). Для регистрации использовались монохроматор McPherson 2035 и ФЭУ R928.

Моделирование ИКЛ проводилось при возбуждении наноструктурных  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  импульсом электронов с энергией 130 кэВ, плотностью тока  $60$  А/см<sup>2</sup> и длительностью 1 нс. Параметры возбуждения ИКЛ соответствовали характеристикам имеющегося в нашем распоряжении люминесцентного анализатора КЛАВИ [80], что давало возможность сравнивать результаты расчета с экспериментальными данными, полученными на указанном спектрометре. В расчетах использовали следующие константы: концентрация F-центров  $N_F = 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, концентрация F<sup>+</sup>-центров  $N_{F^+} = 10^{18}$  см<sup>-3</sup> в  $Al_2O_3$  [33], концентрация КДЦ-центров в  $SiO_2$   $N = 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

Расчеты параметров импульсной ФЛ в  $\alpha-Al_2O_3$  проводились при следующих характеристиках: длительность импульса СИ  $t = 1$  нс; энергия возбуждающих фотонов  $E_{exc} = 10$  эВ ( $\lambda_{exc} = 123,65$  нм); температура образца  $T = 300$  К; толщина люминесцирующего слоя в образце  $d = 100$  нм. Толщина люминесцирующего слоя образца была выбрана из следующих соображений: исследуемые монокристаллы являются прозрачными, однако наиболее интенсивное возбуждение центров люминесценции происходит в слое, соизмеримом с глубиной проникновения возбуждающих квантов СИ выбранной энергии, которая близка к  $\lambda_{exc}$ . Наноструктурные образцы непрозрачны, у них люминесцирует тонкий пористый приповерхностный слой толщиной не более 100 нм [99].

Расчеты кинетики затухания рекомбинационной люминесценции проводились при стационарном возбуждении фотонами с энергией 10 эВ и температурой образца  $T = 7,6$  К. Параметры возбуждения ФЛ соответствовали характеристикам синхротрона DESY (Гамбург) [98], что также дает возможность сравнивать результаты расчета с экспериментальными данными.



## 4.2 Расчет кинетики затухания внутрицентральной люминесценции в монокристаллических и наноструктурных образцах оксидов кремния и алюминия при импульсном возбуждении пучком электронов. Сравнение с экспериментом

Разработанная и описанная в разделе 2.3.1 модель использована при расчетах спектров и кинетики затухания внутрицентральной люминесценции в монокристаллических и наноструктурных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при импульсном возбуждении пучком электронов с энергией 130 кэВ, плотностью тока  $60 \text{ А/см}^2$ , и длительностью импульса 1 нс.

### 4.2.1 Диоксид кремния

В диоксиде кремния наиболее интересными для изучения свечения являются кислородно-дефицитные центры (КДЦ, см. п. 1.1.6). При возбуждении пучком электронов спектр свечения  $\alpha$ -КДЦ имеет две составляющие – при 2,7 эВ (458 нм) и при 4,45 эВ (277 нм). Спектр свечения  $\beta$ -КДЦ также имеет два максимума – при 3,1 эВ (399 нм) и 4,3 эВ (288 нм). Люминесценция, наблюдаемая при энергиях 2,7 эВ и 3,1 эВ, связана с триплет-синглетными излучательными переходами в кислородно-дефицитных центрах ( $T_1 \rightarrow S_0$ ). Полосы ФЛ 4,45 эВ и 4,3 эВ определены как синглет-синглетные излучательные переходы ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) [28].

На рисунке 4.1 представлена полоса свечения  $\alpha$ -КДЦ при 2,7 эВ для наноструктурных образцов диоксида кремния с размерами наночастиц 20 нм, 10 нм и 5 нм в сравнении с монокристаллическим аналогом.

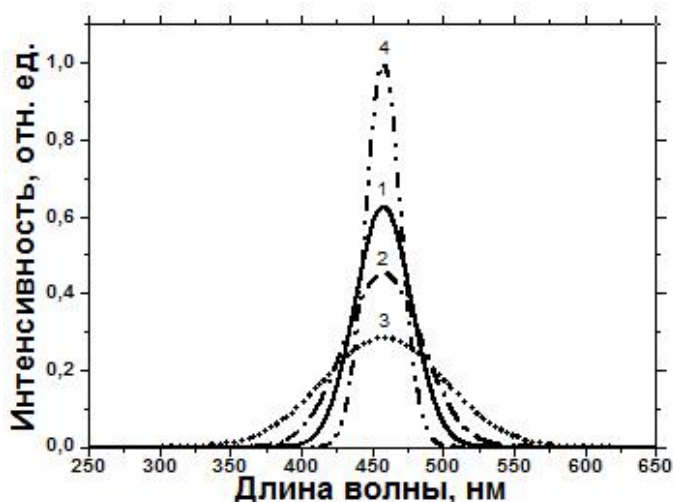


Рисунок 4.1- Рассчитанные спектры импульсной катодолюминесценции  $\alpha$ -КДЦ-центров (полоса 2,7 эВ) в наноструктурном  $\text{SiO}_2$  с размерами частиц 20 нм (1), 10 нм (2) и 5 нм (3) и в монокристаллическом (4) аналоге

Видно, что с уменьшением размера частиц происходит снижение интенсивности ИКЛ и увеличение полуширины линии свечения (рисунок 4.2), что обусловлено действием двух

факторов: рассеянием электрона на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононными взаимодействиями. Наибольший вклад в уширение полосы ИКЛ вносят процессы рассеяния электронов на поверхностных дефектах, сконцентрированных на границах наночастиц. Размерная зависимость в этом случае определяется отношением доли поверхности к объему. С другой стороны, с уменьшением размеров наночастиц происходит ослабление электрон-фононных взаимодействий из-за уменьшения числа фононов [26].

На рисунке 4.2 представлены зависимости полуширины линии свечения от размера наночастиц для всех полос  $\alpha$ - и  $\beta$ -КДЦ-центров. Как следует из данных рисунка, существенное изменение полуширины полос люминесценции наблюдается при размерах наночастиц 25 нм и меньше.

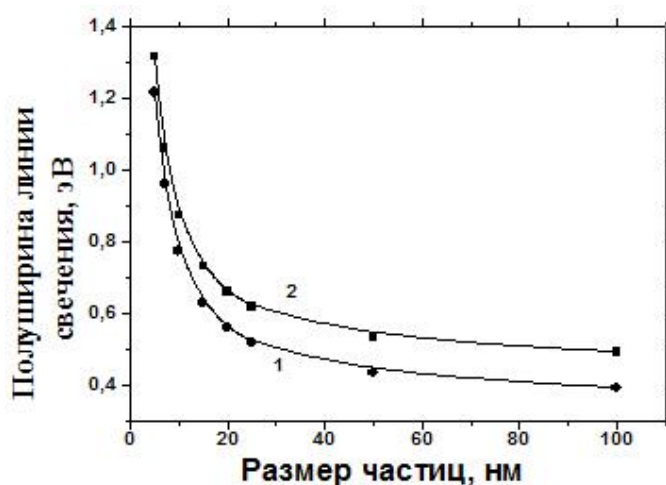


Рисунок 4.2- Зависимость полуширины полос катодолюминесценции  $\alpha$ -КДЦ-центров для 2,7 эВ (1) и  $\beta$ -КДЦ-центров для 3,1 эВ (2) от размера наночастиц в  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при импульсном возбуждении электронным пучком

Рассмотрим кинетику затухания ИКЛ. В наноструктурных образцах SiO<sub>2</sub>, имеющих развитую поверхность, быстрые излучательные релаксации определяются поверхностными аналогами КДЦ-центров и имеют короткое время затухания [100, 101]. Экспериментально было установлено, что в наноструктурных образцах время затухания полос люминесценции при 2,7 эВ и 3,1 эВ не превышает 0,5 мкс [100, 101].

Для сравнения особенностей ИКЛ в наноструктурном и объемном оксиде SiO<sub>2</sub> были проведены расчеты кинетики затухания свечения  $\alpha$ -КДЦ-центра (полоса 2,7 эВ) при указанных выше параметрах возбуждения в наноструктурном образце SiO<sub>2</sub> с размером частиц 5, 10, 20 и 50 нм. Результаты представлены на рисунке 4.3 и в таблице 4.2, в которой приведены полученные значения времени  $\tau_e$ , соответствующего уменьшению интенсивности ИКЛ в  $e$  раз. Кроме того, в таблице 4.2 содержатся данные компьютерного эксперимента для других полос  $\alpha$ - и  $\beta$ -КДЦ-центров.

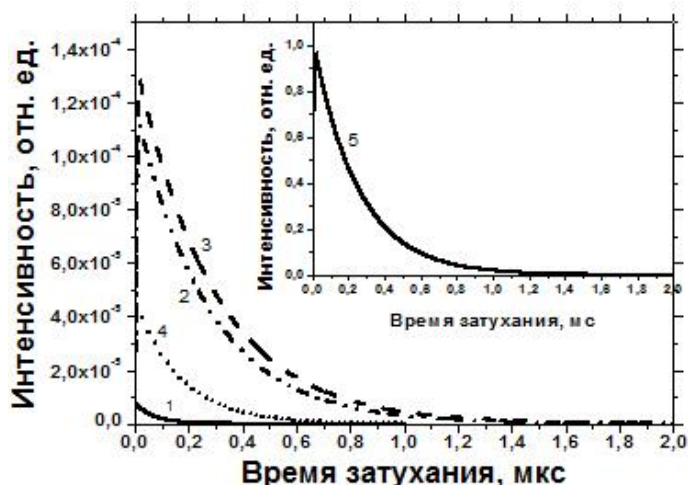


Рисунок 4.3- Кинетика затухания импульсной катодолюминесценции  $\alpha$ -КДЦ – центров в полосе 2,7 эВ после импульсного возбуждения наноструктурного  $\text{SiO}_2$  с размером частиц 50 нм (1), 20 нм (2), 10 нм (3), 5 нм (4) и монокристаллического (5) аналога

Таблица 4.2– Затухание импульсной катодолюминесценции центров  $\alpha$ -КДЦ и  $\beta$ -КДЦ в  $\text{SiO}_2$

Центры люминесценции	Полоса свечения	Величина $\tau_e$				
		Монокристалл	Наноразмерный образец с различной величиной частиц			
			50 нм	20 нм	10 нм	5 нм
$\alpha$ -КДЦ	2,7 эВ	0,25 мс	0,07 мкс	0,27 мкс	0,28 мкс	0,17 мкс
$\beta$ -КДЦ	3,1 эВ	0,11 мс	0,24 мкс	0,49 мкс	0,33 мкс	0,17 мкс

Моделирование кинетики затухания ИКЛ монокристаллического  $\text{SiO}_2$  показало, что в наносекундной области времен релаксации доминирует свечение полос 4,45 эВ и 4,3 эВ с временем затухания  $\tau_{\alpha-ODC}(4.45eV)=5$  нс и  $\tau_{\beta-ODC}(4.3eV)=30$  нс, а в миллисекундной - свечение полос 2,7 эВ и 3,1 эВ с временем затухания  $\tau_{\alpha-ODC}(2.7eV)=1.3$  мс и  $\tau_{\beta-ODC}(3.1eV)=0.6$  мс. Типичная кривая кинетики затухания катодолюминесценции КДЦ-центров для случая  $\alpha$ -полосы 2,7 эВ в  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  при импульсном возбуждении электронным пучком представлена на рисунке 4.3. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [28], где указанные параметры равны  $\tau_{\alpha-ODC}(4.45eV)=7.86$  нс,  $\tau_{\beta-ODC}(4.3eV)=31$  нс,  $\tau_{\alpha-ODC}(2.7eV)=0.91$  мс,  $\tau_{\beta-ODC}(3.1eV)=0.36$  мс, соответственно.

Из анализа приведенных в таблице 4.2 данных следует, что в наноструктурном  $\text{SiO}_2$  уменьшение размера частиц сначала приводит к возрастанию времени затухания ИКЛ (рисунок 4.3, кривые 1-3), но при дальнейшем уменьшении размера частиц ИКЛ затухает за более короткое время (рисунок 4.3, кривая 4). Возрастание времени затухания обусловлено увеличением времени релаксации из-за ослабления электрон-фононного взаимодействия. Затем, благодаря увеличению рассеяния электронов на поверхности наночастиц, с уменьшением их размеров

увеличивается скорость электронной релаксации [26], что приводит к уменьшению времени затухания ИКЛ.

Результаты, приведенные в таблице 4.2, показывают, что при уменьшении размера частиц в наноструктурном  $\text{SiO}_2$  время затухания импульсной катодолюминесценции люминесценции КДЦ-центров, соответствующих триплет-синглетным излучательным переходам, сокращается до долей микросекунды, т.е. почти на порядок по сравнению с монокристаллом. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [100, 101].

#### 4.2.2 Анионо-дефектный оксид алюминия

Экспериментально установлено, что при возбуждении наносекундным импульсом электронов полоса свечения  $\text{F}^+$ -центра доминирует по сравнению с интенсивностью полосы  $\text{F}$ -центра и имеет максимум при 325 нм. Максимум полосы ИКЛ  $\text{F}$ -центра находится в области более длинных длин волн (412 нм) относительно полосы люминесценции  $\text{F}^+$ -центра [32, 99].

При выбранных и указанных выше параметрах рассчитаны также спектры ИКЛ  $\text{F}$ -центров в наноструктурном анионодефектном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным размером частиц в сравнении с монокристаллическим образцом (рисунки 4.4 и 4.5).

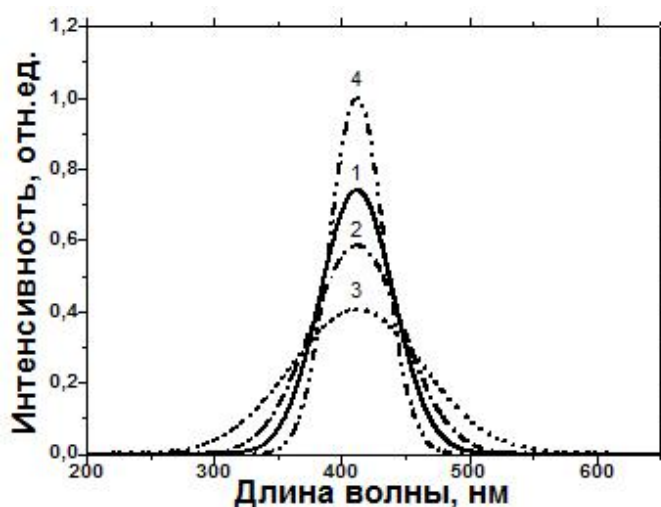


Рисунок 4.4- Рассчитанные спектры катодолюминесценции  $\text{F}$ -центров в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размерами частиц 20 нм (1), 10 нм (2) и 5 нм (3) в сравнении с монокристаллическим образцом

Видно, что с уменьшением размера частиц так же, как и в случае с наноструктурным образцом диоксида кремния, происходит снижение интенсивности ИКЛ и увеличение полуширины полосы свечения, что обусловлено рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки и электрон-фононными взаимодействиями. Наибольший вклад в уширение полосы ИКЛ вносит рассеяние электронов на поверхностных дефектах,

сконцентрированных на границах наночастиц. Как следует из данных рисунка 4.5, существенное изменение полуширины полосы ИКЛ наблюдается при размерах наночастиц 20 нм и меньше.

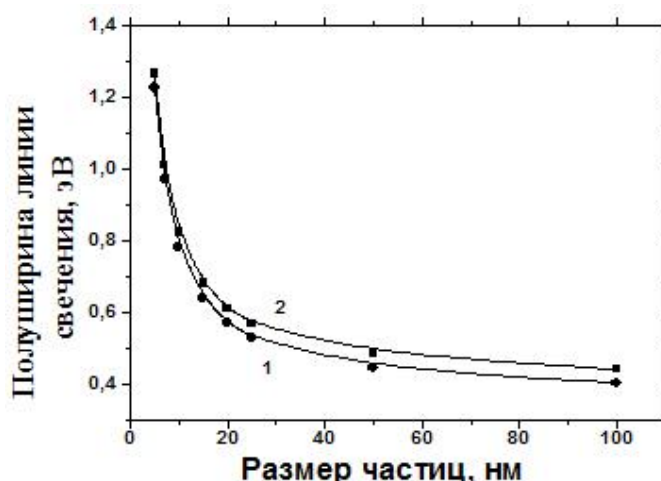


Рисунок 4.5– Зависимость полуширины линии люминесценции  $F^+$  - (1) и  $F^-$  - центров (2) от размера частиц наноструктурного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при импульсном возбуждении электронным пучком

Моделирование кинетики затухания ИКЛ монокристаллического анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  показало, что в наносекундной области времен релаксации в монокристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  доминирует свечение  $F^+$ -центров с постоянной времени затухания  $\tau_{F^+} = 1,5$  нс, а в миллисекундной -  $F^-$ -центров с постоянной времени затухания  $\tau_F = 35$  мс. Типичная кривая затухания ИКЛ  $F^-$ -центра приведена на рисунке 4.6. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [33], где указанные параметры равны  $\tau_{F^+} = 2.1$  нс и  $\tau_F = 34$  мс, соответственно. Близкие значения расчетных и экспериментальных данных, характеризующих процессы ИКЛ в монокристаллах  $\text{SiO}_2$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , свидетельствует об адекватности физической модели.

Для сравнения особенностей ИКЛ наноструктурного и монокристаллического анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  были проведены расчеты кинетики затухания свечения  $F^-$ -центра при указанных выше параметрах возбуждения в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 5, 10, 20 и 50 нм. Результаты представлены на рисунке 4.6 и в таблице 4.3, в которой приведены полученные значения времени  $\tau_e$ .

Из анализа данных таблицы 4.3 следует, что уменьшение размера наночастиц в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  сначала приводит к возрастанию времени затухания ИКЛ, но при дальнейшем уменьшении размера частиц затухание ИКЛ происходит за более короткое время. Аналогичная закономерность была описана выше для наноструктурного  $\text{SiO}_2$ . Повторим еще раз, что возрастание времени затухания обусловлено увеличением времени релаксации из-за ослабления электрон-фононного взаимодействия. Затем, благодаря увеличению рассеяния электронов на поверхности наночастиц, с уменьшением их размеров увеличивается скорость электронной релаксации [26].

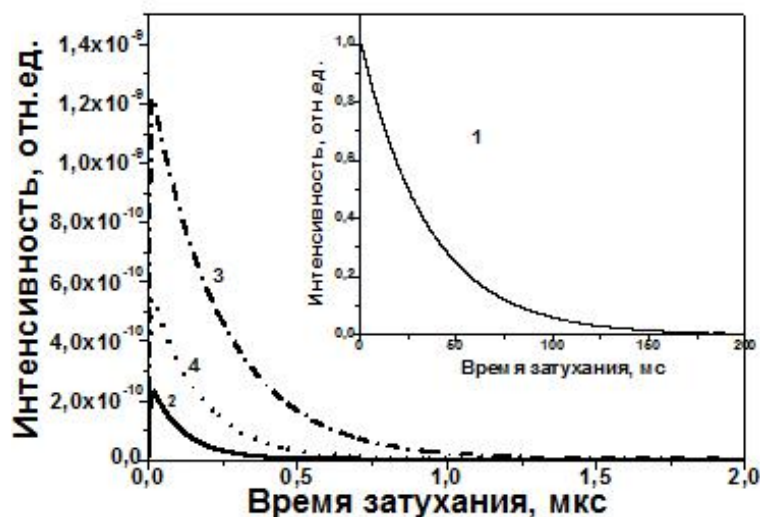


Рисунок 4.6 - Кинетика затухания импульсной катодолуминесценции F – центров в монокристаллическом (1) и наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 50 нм (2), 20 нм (3), 10 нм (4)

Таблица 4.3– Затухание импульсной катодолуминесценции F-центра в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Величина $\tau_e$				
Монокристалл	Наноразмерный образец с различной величиной частиц			
	50 нм	20 нм	10 нм	5 нм
35,10 мс	0,12 мкс	0,25 мкс	0,17 мкс	0,09 мкс

Было установлено, что при уменьшении размера частиц в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  время затухания люминесценции F – центров сокращается до долей микросекунды. Полученные результаты согласуются с данными работы [100], в которой указано, что для образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц 60 нм  $\tau_F = 0.74$  мкс, а для образца со средним размером частиц 15 нм  $\tau_F = 0.25$  мкс. Происходит уменьшение почти на порядок времени затухания свечения F-центров в наноструктурном образце по сравнению с монокристаллом.

На основе экспериментальных данных и с учетом закономерностей протекающих физических процессов можно предположить, что при уменьшении размера наночастиц затухание свечения F<sup>+</sup>-центров в наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит в пикосекундном диапазоне (~ 200 пс), поскольку в монокристалле это время составляет 2 нс [33].

### 4.3 Расчет кинетики затухания рекомбинационной фотолюминесценции в монокристаллическом и наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия. Сравнение с экспериментом

Как уже отмечалось (п. 2.3.2), при облучении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  светом в стационарном режиме с энергией квантов, достаточной для создания электронно-дырочных пар и ионизации центров свечения, экспериментально регистрируются медленные рекомбинационные процессы, при этом время затухания ФЛ достигает 100 с [81, 82].

Для исследования влияния параметров возбуждения на рекомбинационную ФЛ была рассчитана кинетика затухания фотолюминесценции при стационарном возбуждении монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  квантами с энергией 10, 11 и 12 эВ при температуре 7,6 К (таблица 4.4). Температура образца выбрана из соображений соответствия параметров возбуждения ФЛ характеристикам синхротрона DESY [98]. Кроме того, при низких температурах регистрируются процессы, подверженные тушению с увеличением температуры образцов до комнатной и выше [18, 19].

Таблица 4.4 - Затухание рекомбинационной ФЛ в монокристаллическом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от энергии возбуждения

$E_{exc}$ , эВ	10	11	12
$\tau_e$ , с	26	29	32

При увеличении энергии возбуждения фотолюминесценции происходит рост времени ее затухания. Данную закономерность можно объяснить с учетом того, что при возбуждении ФЛ в образце квантами с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны  $E_g = 9,4$  эВ, происходит создание пар электрон-ионизованный центр и электронно-дырочных пар, а также размножение электронных возбуждений в результате электрон-электронных взаимодействий.

Чем больше энергия возбуждения, тем выше скорость генерации носителей заряда. Поскольку возбуждение происходит в стационарном режиме, носители заряда эффективно заполняют ловушки и ионизованные центры, затем снова делокализуются и движутся в зоне проводимости, взаимодействуя с фононами, другими носителями заряда и дефектами, что замедляет релаксацию электронных возбуждений.

Была рассчитана также кинетика затухания рекомбинационной ФЛ в наноразмерном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при стационарном возбуждении фотонами с энергией 10 эВ при температуре 7,6 К. Установлено, что время затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурной керамике составляет единицы секунд по сравнению с монокристаллом, где затухание люминесценции длится десятки секунд (таблица 4.5). Близкие значения расчетных и литературных данных [81, 82],

характеризующих кинетику затухания ФЛ в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , свидетельствует об адекватности физической модели.

Таблица 4.5 – Затухание рекомбинационной ФЛ в  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Величина $\tau_e$ , с					
Монокристалл	Наноразмерный образец с различной величиной частиц				
	5 нм	10 нм	20 нм	25 нм	50 нм
26	4	6	7	5	3

Данные таблицы, свидетельствуют о том, что при уменьшении размера частиц в нанокерамике  $\text{Al}_2\text{O}_3$  время затухания рекомбинационной фотолюминесценции в сокращается на порядок по сравнению с аналогичной величиной в монокристаллическом образце. При этом при уменьшении размеров частиц до 20 нм время послесвечения возрастает, но при дальнейшем снижении размера частиц - уменьшается. Причина наблюдаемой закономерности уже обсуждалась выше.

#### 4.4 Расчет кинетики затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурном анионо-дефектном оксиде алюминия, возбужденном электронным импульсом

Моделирование кинетики затухания рекомбинационной люминесценции при комнатной температуре 300 К проводилось для электронной ловушки, предположительно связанной с примесью кремния [102, 103] в наноструктурном анионо-дефектном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер частиц 5 нм), после импульсного возбуждения пучком электронов с энергией 130 кэВ, плотностью тока  $60 \text{ A/cm}^2$ , длительностью импульса 1 нс. Пик термолюминесценции регистрируется при 350 К и быстро затухает после облучения (рисунок 4.7). Энергетическая глубина центра, ответственного за ТЛ, составляет 0,8 эВ [104], возникающее при облучении наносекундным пучком электронов электрическое поле сдвигает этот уровень почти на 9 % (на 0,07 эВ). Частотный фактор, как и энергетическая глубина центра, был определен по результатам эксперимента в [104] и равен  $f_{th} = 10^{11} \text{ c}^{-1}$ . Энергетическая глубина центра в ультрадисперсной керамике оксида алюминия, ответственного за ТЛ, составляет 0,83 эВ. Основной дозиметрический пик ТЛ (460 К) не затухает при комнатной температуре.



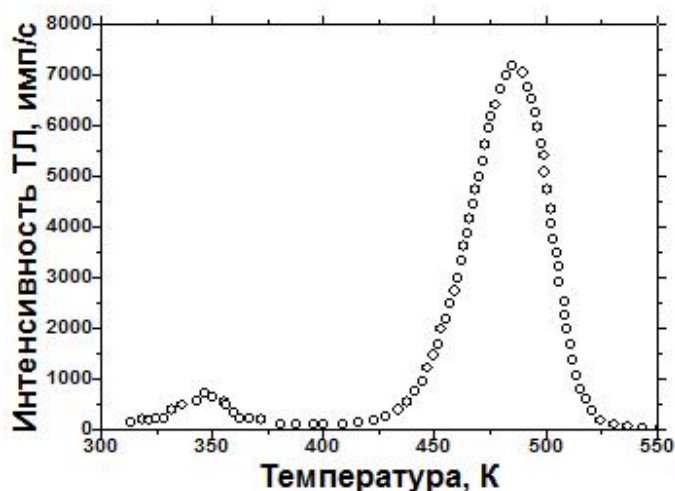


Рисунок 4.7 – Кривая термолюминесценции монокристалла анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [105]

Кинетика затухания рекомбинационной люминесценции была рассчитана в предположении, что импульс электронов заполняет ловушку, ответственную за пик ТЛ при 350 К, а затем происходит ее термическое опустошение при комнатной температуре  $T = 300$  К. В общем случае кинетическое уравнение можно записать в следующем виде [105]:

$$-\frac{dn(t)}{dt} = p(T) \cdot n^q(t), \quad (4.1)$$

где  $n(t)$  – концентрация электронных центров;  $q$  – порядок кинетики процесса;  $p(T)$  – вероятность образования свободного электрона [106]:

$$p(T) = f_{th} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right), \quad (4.2)$$

где  $f_{th}$  – частотный фактор;  $E_d$  – энергетическая глубина центра захвата;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура образца.

Предположим, что затухание люминесценции происходит без повторного захвата электронов на ловушки. В данном случае  $q = 1$  и решение кинетического уравнения можно записать [106]:

$$n(t) = n_0 \cdot \exp\left[-f_{th} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right) \cdot (t - t_p)\right], \quad (4.3)$$

где  $n_0$  – концентрация центров в момент окончания импульса;  $t_p$  – длительность импульса электронов. При этом время затухания зависит от температуры и энергетической глубины ловушки.

В случае повторного захвата  $q = 2$ , и решение кинетического уравнения имеет вид [106]:

$$n(t) = \frac{n_0}{\left[ 1 + f_{th} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{k_B \cdot T}\right) \cdot (t - t_p) \right]^2}. \quad (4.4)$$

При моделировании рассматривались случаи с учетом и без учета влияния электрического поля на энергетическое положение ловушки, а также с учетом ( $q = 2$ ) и без учета ( $q = 1$ ) повторного захвата электронов на ловушку в процессе релаксации. Результаты моделирования представлены на рисунке 4.8 и в таблице 4.6.



Рисунок 4.8 - Затухание рекомбинационной люминесценции с участием мелкой ловушки ( $E_d = 0,8$  эВ) в монокристаллическом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после возбуждения импульсом электронов с учетом (1) и без учета (2) влияния электрического поля,  $T = 300$  К,  $q = 1$

Таблица 4.6 – Затухание рекомбинационной люминесценции в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре

Величина $\tau_e$ , с				
Монокристаллический образец			Керамика	
	$q = 1$	$q = 2$	$q = 1$	$q = 2$
без учета влияния электрического поля	275,05	174,87	812,44	671,42
с учетом влияния электрического поля	4124,38	3309,35	12182,55	9080,02

Как было отмечено выше (см. п. 3.4), возникающее при зарядении поверхности электрическое поле влияет на изменение энергетической глубины ловушки. Данное изменение приводит к тому, что затухание люминесценции происходит за более длительное время (увеличивается  $\sim$  в 15 раз). В случае повторного захвата электронов на ловушки время затухания уменьшается  $\sim$  в 1,5 раза. Таким образом, формирование объемного заряда в диэлектрике при импульсном возбуждении электронами вызывает существенное увеличение длительности послесвечения после импульсного возбуждения пучком электронов.

#### 4.5 Идентификация полос свечения в экспериментальных спектрах фотолюминесценции оксида алюминия

**Ультрадисперсная керамика.** Оксид алюминия с кислородными вакансиями в анионной подрешетке является люминофором с уникальными дозиметрическими свойствами. На основе монокристаллов анионо-дефектного корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) созданы высокочувствительные детекторы ТЛД-500 для регистрации ионизирующих излучений в диапазоне низких доз [35, 107]. Они нашли широкое применение в индивидуальной дозиметрии и радиационном мониторинге окружающей среды. Показано также, что порошки анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц нанометрового диапазона (20-60 нм) обладают повышенной радиационной стойкостью [108]. Для практических применений высокодозных детекторов излучений наиболее перспективны керамики, синтезированные из нанопорошков. Люминесцирующие керамики, обладающие большей стабильностью, высокой механической прочностью, пригодны для серийного изготовления детекторов заданных размеров.

Вместе с тем, высокотемпературный ( $T = 1200\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) синтез керамик  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из нанопорошков сопровождается ростом размера наночастиц, которые достигают нескольких сотен нанометров в зависимости от температуры и длительности синтеза [37]. Такие керамики представляют собой новую разновидность люминофоров, состоящих из ультрадисперсных частиц, размер которых на 1,5-2 порядка меньше, чем у промышленных порошковых люминофоров с размером кристаллов 20-40 мкм. Можно предположить, что керамики, синтезированные из нанопорошков, будут наследовать часть характерных для нанопорошков свойств, особенно тех, которые зависят от развитой поверхности и повышенной дефектности на границах частиц. Уже получено экспериментальное подтверждение возможности использования анионо-дефектной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  для измерения высокодозных излучений [109]. В то же время свойства люминофоров, размер частиц которых находится в промежутке между нанометровым и микрометровым диапазонами, мало изучены.

На рисунке 4.9 представлена одна из микрофотографий (СЭМ) поверхности синтезированной керамики анионо-дефектного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из анализа микрофотографий следует, что на поверхности образцов преобладают агломераты различной формы, размер которых на различных участках поверхности варьировался в пределах 500 нм и более. Отметим также, что керамики не прозрачны, поэтому люминесцирует тонкий приповерхностный слой, состоящий из агломератов и входящих в них наночастиц, причем люминесцирующие центры сконцентрированы преимущественно на границах.

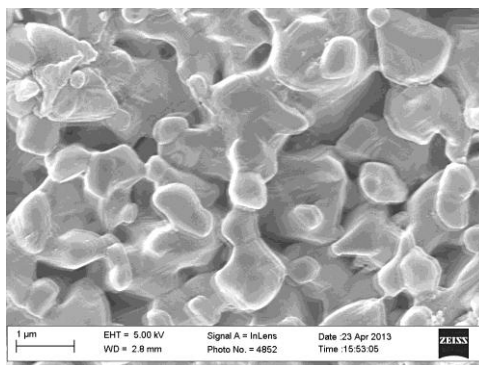


Рисунок 4.9 – СЭМ-изображение поверхности ультрадисперсной керамики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Идентификация составляющих спектра люминесценции исследуемых образцов проводилась с использованием разработанной нами методики реконструкции спектров свечения собственных и примесных центров люминесценции. Методика основана на компьютерном расчете суперпозиции гауссианов с известным положением максимума спектральной полосы и ее полуширины, а также с учетом уширения полосы в наноразмерных образцах (формула (1.12)). Предполагается, что во время возбуждения ионизирующим излучением с энергией  $E_{exc} > E_g$  генерируются электронно-дырочные пары и протекают процессы рекомбинации, формирующие полосу свечения гауссовой формы. При этом энергия рекомбинации может возбуждать и внутрицентровые переходы. В нашей работе экспериментальные данные о положении максимумов полос и полуширины линий свечения используются в качестве исходных параметров для расчета, и предлагается следующее соотношение для описания интенсивности  $I(h\nu)$  полос в спектрах люминесценции:

$$I(h\nu) = \sum_{i=1}^n \left[ 1/U_i \cdot (\pi/2)^{1/2} \right] \cdot G_i \cdot \exp\left(-2 \cdot \left[ E_{exc} - E_{mi} \right] / U_i \right)^2, \quad (4.5)$$

где  $U_i$  – полуширина  $i$ -ой линии свечения;  $G_i$  - скорость генерации электронно-дырочных пар, рассчитывается для каждого центра с учетом коэффициента поглощения;  $E_{mi}$  - энергетическая позиция  $i$ -го пика;  $n$  – число полос люминесценции в спектре свечения.

Экспериментальный спектр ФЛ образца ультрадисперсной керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снятый при возбуждении СИ, приведен на рисунке 4.10. Параметры возбуждения ФЛ выбраны исходя из соображений, аналогичных представленным в разделе 4.3. Римскими цифрами обозначены выделенные полосы свечения. Идентификация на первом этапе возможна только для двух полос. Первый слабовыраженный пик люминесценции (I) при 208 нм можно объяснить свечением связанных с дефектами экситонов [37], второй пик (II) при 320 нм соответствует полосе ФЛ известного F<sup>+</sup>-центра, созданного в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислородной вакансией, захватившей один электрон [32].

Возбужденное состояние F<sup>+</sup>-центра расщеплено на три подуровня под влиянием кристаллического поля. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы

оптического поглощения 4,8 эВ, 5,4 эВ и 6,3 эВ [32]. При облучении образца СИ с энергией квантов 10,8 эВ возбуждаются все состояния  $F^+$ -центра, соответствующие указанным полосам поглощения, и происходит свечение  $F^+$ -центра при 320 нм (пик II), которое обусловлено синглет-синглетными переходами  $1B \rightarrow 1A$ .

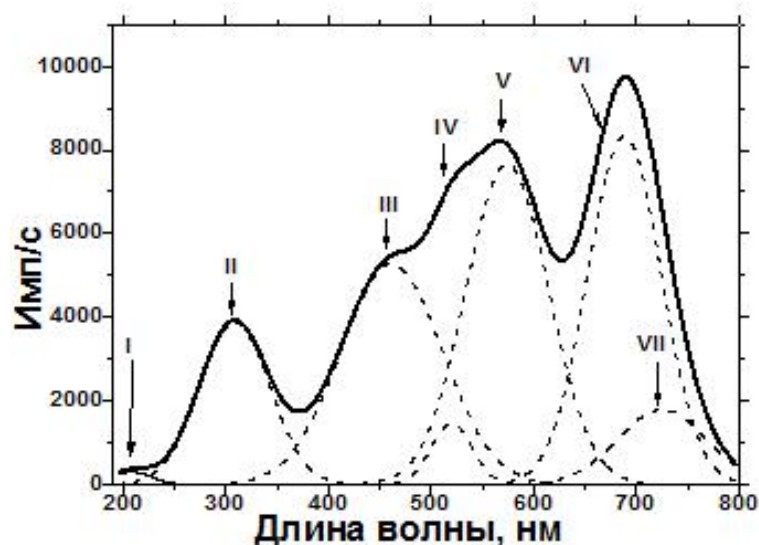


Рисунок 4.10 – Экспериментальный спектр фотолюминесценции ультрадисперсной керамики  $\alpha$ - $Al_2O_3$  при возбуждении синхротронным излучением ( $E_{exc} = 10,8$  эВ,  $T = 7,6$  К)

Идентификация остальных составляющих спектра ФЛ керамического образца проведена с использованием разработанной методики реконструкции спектров свечения собственных и примесных центров люминесценции.

Для проверки адекватности разработанной методики были рассчитаны и экспериментально измерены спектры ФЛ монокристаллических анионо-дефектных образцов  $\alpha$ - $Al_2O_3$  при стационарном возбуждении фотонами ВУФ диапазона с использованием вакуумного спектрометра McPherson VuVAS 1000 + (рисунок 4.11). Установлено, что в экспериментальном спектре номинально чистых монокристаллов оксида алюминия присутствуют две основных полосы: F-центров и центров, созданных ионами  $Cr^{3+}$ . Возбуждение F-центра вызывает ФЛ с максимумом полосы при 410 нм (триплет-синглетный переход  $^3P \rightarrow ^1S_0$ ). Полоса люминесценции  $F^+$ -центров (320 нм) не была зарегистрирована (рисунок 4.11, кривая 2), поскольку ФЭУ в используемом спектрометре имел спектральную чувствительность в диапазоне 400–1600 нм. Для F- и  $F^+$ -центров в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  реализуются следующие реакции, вызывающие люминесценцию:  $e^- + F^+ \rightarrow F^* \rightarrow F + h\nu$  (410 нм) и  $h^+ + F \rightarrow F^{+*} \rightarrow F^+ + h\nu$  (320 нм) [32]. Спектр ФЛ примесных  $Cr^{3+}$  центров содержит узкую R-линию с максимумом при 693 нм, что соответствует переходу  $^2E \rightarrow ^4A_2$ , а также боковые линии, связанные с генерацией фононов [38]. Несмотря на то, что расчет не позволяет выявить в спектре свечения иона  $Cr^{3+}$  фононные крылья, можно считать удовлетворительным соответствие расчетных и экспериментальных спектров ФЛ в исследованных монокристаллических образцах  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

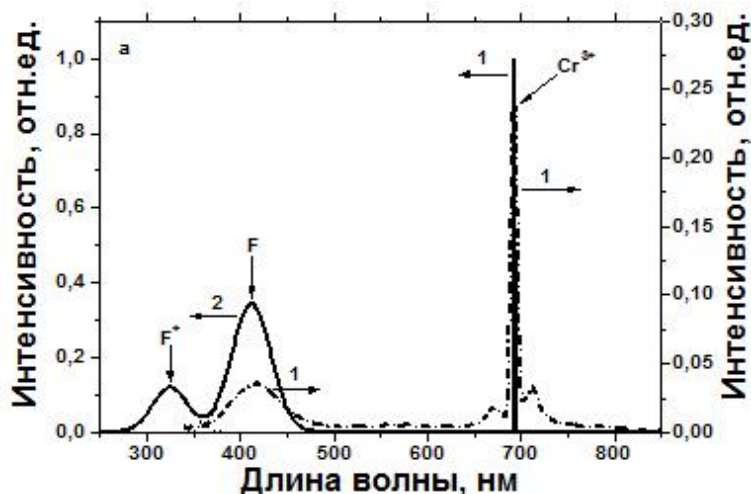


Рисунок 4.11 – Рассчитанный (1) и экспериментальный (2) спектры фотолюминесценции анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ-возбуждении ( $E_{exc} = 7,7$  эВ,  $T = 300$  К)

Переходя к идентификации полос в экспериментальном спектре ФЛ анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой, отметим, что помимо полос указанных выше F- и F<sup>+</sup>-центров, созданных одиночными кислородными вакансиями, можно ожидать присутствие полос агрегатных F<sub>2</sub>-центров (две вакансии с четырьмя захваченными электронами). Известно, что при температурной обработке и облучении в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  возникают такие центры и их заряженные аналоги (F<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sub>2</sub><sup>2+</sup>-центры) [29].

Согласно проведенному химическому анализу (таблица 4.1) в исследуемой керамике могут присутствовать центры ФЛ, созданные примесными ионами магния, железа, хрома и титана. В таблице 4.7 представлены известные из литературных данных параметры полос ФЛ предположительно присутствующих в исследуемых образцах анионо-дефектной керамики оксида алюминия. Эти параметры используются в качестве исходных при реконструкции спектров. Концентрация собственных центров F-типа варьировалась в пределах  $10^{17}\text{-}10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует литературным данным [29, 32, 33, 36], концентрация примесных центров была рассчитана согласно результатам химического анализа и изменялась в диапазоне  $10^{16}\text{-}10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Наибольшее значение соответствует концентрациям F<sup>+</sup>-центров, а также примесных Mg<sup>2+</sup>- и Fe<sup>3+</sup>-центров.

Спектр ФЛ ультрадисперсной керамики  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  был рассчитан при параметрах возбуждения, соответствующих экспериментальным (пучок СИ с энергией фотонов  $E_{exc} = 10,8$  эВ, длительностью импульса  $t_p = 1$  нс, температура образца  $T = 7,6$  К). Результаты расчета представлены на рисунке 4.12.

Таблица 4.7 – Основные параметры ФЛ анионо-дефектного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Центры люминесценции	Параметры полос свечения		Литература
	$\lambda_{max}$ , нм	$U$ , нм	
F	410,0	30,000	[32, 33]
F <sup>+</sup>	320,0	27,000	[32, 33]
F <sub>2</sub>	500,0	18,750	[33, 36]
F <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (2Mg)	520,0	9,750	[29, 36]
F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (2Mg)	750,0	9,000	[29, 36]
Ti <sup>4+</sup>	570,0	45,000	[39, 40]
	440,0		
Ti <sup>3+</sup>	725,0	18,000	[39, 40]
Cr <sup>3+</sup>	692,9	0,375	[37, 38]
	694,3		
Fe <sup>3+</sup>	567,0	31,500	[41, 42]
	674,5		
	670,9		

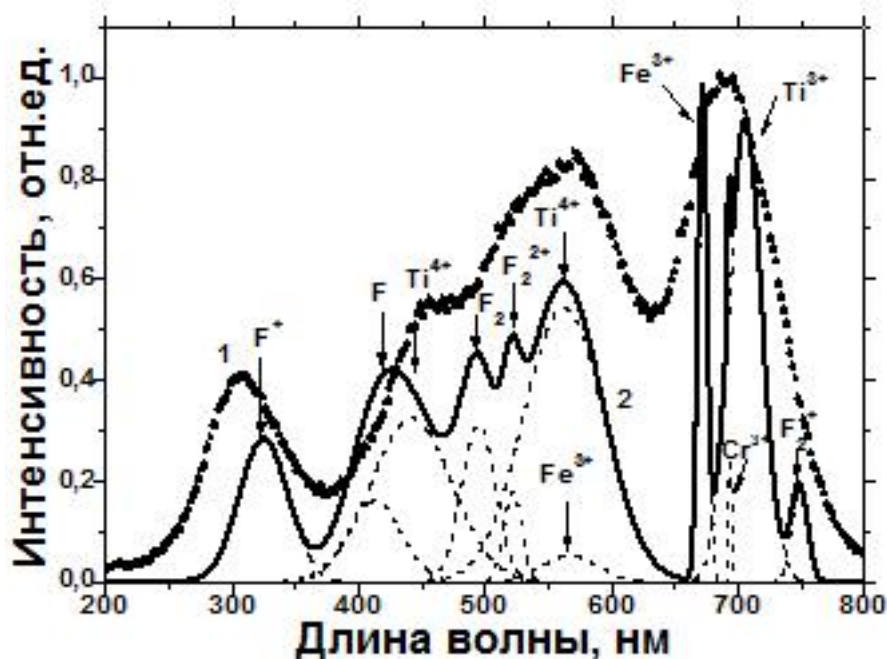


Рисунок 4.12 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры фотолюминесценции ультрадисперсной керамики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при возбуждении фотонами с энергией 10,8 эВ

Помимо отмеченных выше полос F- и F<sup>+</sup>-центров в спектре содержатся два широких пика в зеленой области, которые можно связать с наличием полос свечения агрегатных F<sub>2</sub>- и F<sub>2</sub><sup>2+</sup>(2Mg)-центров. Известно, что агрегатный центр F<sub>2</sub><sup>2+</sup>(2Mg) представляет собой две кислородные вакансии, заряд которых скомпенсирован двумя ионами магния [29]. Реакции создания и свечения

данного центра будут выглядеть следующим образом:  $2V_a + 2Mg^{2+} \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)$  и  $2h^+ + F_2 \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)^* \rightarrow F_2^{2+}(2Mg) + h\nu$  (520 нм), где  $V_a$  – кислородная вакансия. Реакция свечения  $F_2$ -центра имеет вид:  $2e^- + F_2^{2+}(2Mg) \rightarrow F_2^* \rightarrow F_2 + h\nu$  (500 нм). Можно указать также группу полос примесного центра  $Ti^{4+}$  с максимумами при 440 нм и 570 нм [39]. Свечение голубой (не локально компенсированные ионы  $Ti^{4+}$ ) и зеленой (локально компенсированные ионы  $Ti^{4+}$ ) компонентов примесного центра  $Ti^{4+}$  происходит в результате реакции:  $h^+ + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+*} \rightarrow Ti^{4+} + h\nu$  (440 и 570 нм) [40]. В широкую полосу ФЛ при 570 нм вносят вклад ионы железа, люминесценция которых соответствует излучательному переходу d-d для электронов d<sup>5</sup>-оболочки ( ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ) [42].

Полосы ФЛ в красной области спектра могут быть вызваны свечением агрегатного  $F_2^+(2Mg)$ -центра (кислородная дивакансия, заряд которой скомпенсирован двумя ионами магния, захватившая 3 электрона) с максимумом при 750 нм. За красное свечение ответственны также ионы  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Отметим вклад в красную полосу центров  $F_2^+(2Mg)$ , которые появляются в результате захвата электрона на  $F_2^{2+}(2Mg)$ -центр. Свечение данного центра возникает согласно реакции:  $F_2^{2+}(2Mg) + e^- \rightarrow (F_2^+(2Mg))^* \rightarrow F_2^+(2Mg) + h\nu$  (750 нм).

В ультрадисперсных образцах оксида алюминия, содержащих примеси железа, присутствуют еще две линии свечения при 670 нм и 674 нм (в спектре они не разрешены). Согласно [43], указанные полосы возникают при переходе  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  в возбужденных ионах  $Fe^{3+}$ .

В спектре ФЛ примесных  $Cr^{3+}$ -центров присутствует, как и в монокристалле, узкая R-линия с максимумом при 690 нм. При низких температурах можно зарегистрировать две компоненты R-линии ( $R_1$  при 694,3 нм и  $R_2$  при 692,9 нм) [38]. В исследуемых образцах дублет разрешить невозможно.

Для ионов хрома реализуется следующее преобразование, вызывающее ФЛ:  $h^+ + Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu$  (693 нм). Свечение  $Cr^{3+}$ -центров обусловлено переходом  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  [38].

Полоса свечения  $Ti^{3+}$ -центра имеет максимум при 720 нм. Спектр поглощения  $Ti^{3+}$ -центров содержит широкую линию при 2,5 эВ, соответствующую переходу  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$  [41]. Свечение возникает в результате реакции:  $e^- + Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+*} \rightarrow Ti^{3+} + h\nu$  (720 нм) [40].

Таким образом, опираясь на результаты проведенного анализа, можно сделать выводы о природе полос в экспериментальном спектре ФЛ ультрадисперсной керамики анионо-дефектного оксида алюминия (рисунок 4.10): пик I обусловлен экситонами, связанными с дефектами; пик II –  $F^+$ ; III - суперпозиция F и  $Ti^{4+}$ -центров; IV - суперпозиция  $F_2^-$  и  $F_2^{2+}$ -центров; V – суперпозиция  $Ti^{4+}$  и  $Fe^{3+}$ -центров; VI – суперпозиция  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}$ -центров; пик VII –  $F_2^+$ . Для удобства идентификации экспериментальный спектр ФЛ представлен на рисунке 4.12 вместе с расчетным. С целью обобщения полученных результатов и их обсуждения в таблице приведены данные о механизмах свечения идентифицированных спектров.



Таблица 4.8 – Основные механизмы ФЛ анионо-дефектного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Центр	Внутрицентровый переход	Реакция свечения	Литература
F	$^3P \rightarrow ^1S_0$	$e^- + F^+ \rightarrow F^* \rightarrow F + h\nu$ (410 нм)	[32, 33]
F <sup>+</sup>	$1B \rightarrow 1A$	$h^+ + F \rightarrow F^{+*} \rightarrow F^+ + h\nu$ (325 нм)	[32, 33]
Ti <sup>3+</sup>	$^2E \rightarrow ^2T$	$e^- + Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+*} \rightarrow Ti^{3+} + h\nu$ (720 нм)	[29, 40]
Ti <sup>4+</sup>		$h^+ + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+*} \rightarrow Ti^{4+} + h\nu$ (440 и 570 нм)	[39, 40]
F <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (2Mg)	$1B \rightarrow 1A$	$2V_a + 2Mg^{2+} \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)$ и $2h^+ + F_2 \rightarrow F_2^{2+}(2Mg)^* \rightarrow F_2^{2+}(2Mg) + h\nu$ (520 нм)	[29, 36]
F <sub>2</sub> <sup>+</sup> (2Mg)	$1B \rightarrow 1A$	$F_2^{2+}(2Mg) + e^- \rightarrow (F_2^+(2Mg))^* \rightarrow F_2^+(2Mg) + h\nu$ (750 нм)	[29, 36]
F <sub>2</sub>	$1B \rightarrow 1A$	$2e^- + F_2^{2+}(2Mg) \rightarrow F_2^* \rightarrow F_2 + h\nu$ (500 нм)	[33, 36]
Cr <sup>3+</sup>	$^2E \rightarrow ^4A_2$	$h^+ + Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu$ (693 нм)	[37, 38]
Fe <sup>3+</sup>	$^4T_1 \rightarrow ^6A_1$		[41, 42]

**Анионо-дефектный монокристалл  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после высокодозного облучения.** В настоящее время актуальным является исследование люминесцентных свойств облученных высокими дозами ионизирующего излучения монокристаллов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:С, известных как детекторы ТЛД 500 [35, 107]. В условиях активно развивающихся радиационных технологий возникла необходимость в создании детекторов, которые регистрируют высокие дозы излучения. Физические методы (ЭПР, калориметрия и пр.), используемые в существующей высокодозной дозиметрии, не обеспечивают необходимую точность измерений и широкий диапазон рабочих доз регистрации ионизирующего излучения, а также являются более дорогостоящими.

При воздействии высокоинтенсивного ионизирующего излучения на анионо-дефектные детекторы на основе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит трансформация собственных и примесных дефектов [110]. При этом возможно образование радиационно-индуцированных наноструктур, например, нанокластеров из агрегатных дефектов. Указанные структурные изменения влияют на параметры кристаллического поля. Происходит уширение пиков люминесценции подобно разупорядоченным и наноструктурным образцам, появляются новые полосы люминесценции, соответствующие агрегированным дефектам. Монокристаллические материалы после высокодозного облучения приобретают некоторые черты наноразмерных структур. Поэтому разработанная методика реконструкции спектров была применена к расшифровке спектров ФЛ кристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после высокоинтенсивного облучения ионизирующим излучением.

На рисунке 4.13 приведен спектр ФЛ образца монокристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снятый при возбуждении СИ в дальней ультрафиолетовой области ( $E_{exc}=7,75$  эВ). Измерения проводились при температуре  $T = 8$  К. Параметры возбуждения ФЛ выбраны исходя из соображений, аналогичных

представленным в разделе 4.3. Предварительно образцы облучили дозами 10 Гр, 100 Гр, 1 кГр, 72,8 кГр от источника  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ .

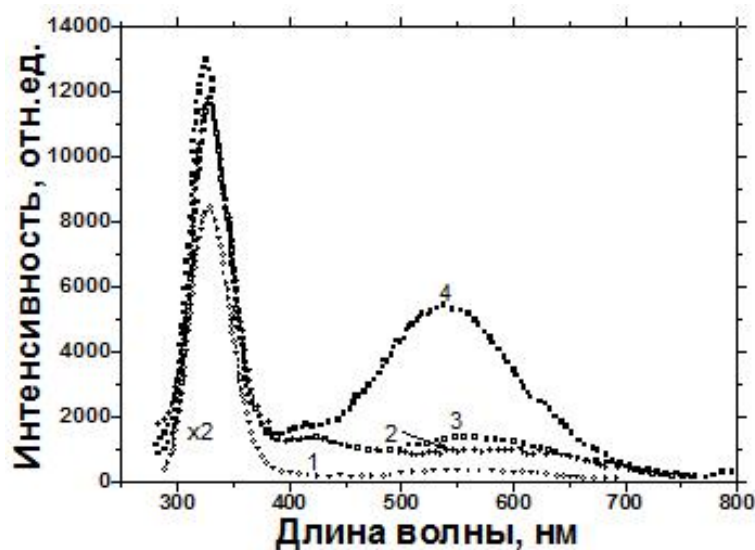


Рисунок 4.13 – Экспериментальные спектры фотолюминесценции при ВУФ-возбуждении анионодефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой: 1 - 10 Гр; 2 - 100 Гр; 3 - 1 кГр ; 4 - 72,8 кГр

Из рисунка 4.13 видно, что с увеличением дозы облучения изменяется интенсивность полосы свечения  $\text{F}^+$ -центров при 320 нм. С увеличением дозы от 10 Гр до 100 Гр интенсивность свечения  $\text{F}^+$ -центра падает из-за уменьшения концентрации указанных центров вследствие их агрегации. Дальнейший рост дозы  $\gamma$ -облучения до 72,8 кГр практически не влияет на интенсивность фотолюминесценции  $\text{F}^+$ -центров. При этом появляется новая широкая полоса в зеленой области спектра, и одновременно с ростом дозы облучения увеличивается интенсивность указанной полосы свечения. Этот результат можно объяснить тем, что при воздействии высокоинтенсивного излучения на образец происходит образование агрегатных дефектов, увеличивается концентрация связанных с ними центров свечения, растет интенсивность свечения созданных примесями центров и, как следствие этого, увеличивается интенсивность ФЛ в диапазонах спектра, в которых ФЛ отсутствовала до высокодозного облучения.

При малых дозах излучения (10 Гр, рисунок 4.13, кривая 1) изменения спектра несущественны, можно явно выделить одну полосу свечения при 320 нм. С увеличением дозы до 1 кГр (рисунок 4.13, кривая 3) появляются полосы ФЛ при 410 нм и в желто-зеленой области спектра. Преобразования спектра при облучении дозами 100 Гр и 1 кГр (рисунок 4.13, кривые 2 и 3) не существенны. Заметное изменение в экспериментальном спектре ФЛ появляется при воздействии дозы  $\gamma$ -облучения 72,8 кГр (рисунок 4.13, кривая 4). В этом случае значительно изменяется интенсивность широкой полосы люминесценции в желто-зеленой области спектра, однако интенсивность пика при 410 нм увеличивается незначительно.

На рисунке 4.14 представлен экспериментальный спектр фотолюминесценции анионодефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр. Спектр снят с использованием

ФЭУ, малочувствительного в красной области. Спектр разложен на элементарные составляющие с 7 полосами свечения, которые обозначены римскими цифрами. Из-за уширенных и перекрывающихся полос фотолюминесценции их идентификация затруднена и на начальном этапе возможна только для первого интенсивного пика люминесценции (I) при 320 нм, который соответствует полосе ФЛ  $F^+$ -центра, созданного в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кислородной вакансией, захватившей один электрон [32].

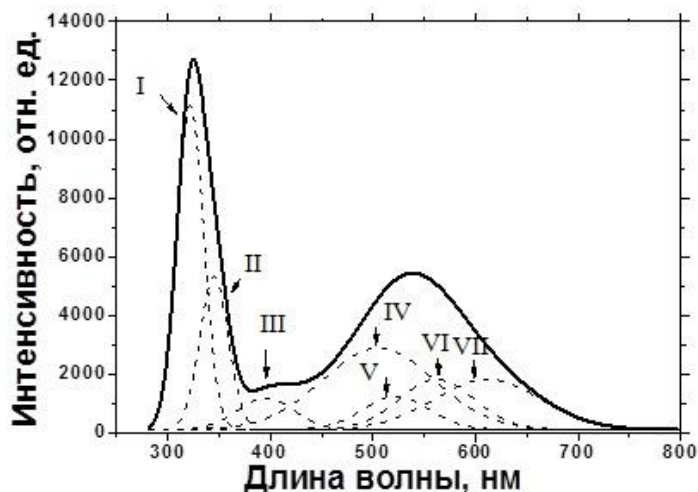


Рисунок 4.14 – Спектр фотолюминесценции анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, при возбуждении синхротронным излучением ( $E_{exc} = 7,75$  эВ,  $T = 8$  К)

Согласно данным лазерного микроанализа (таблица 4.9) в исследуемых образцах анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [111] могут присутствовать центры ФЛ, созданные примесными дефектами. Данные химического состава  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовались при реконструкции спектров ФЛ.

Таблица 4.9 – Химический состав монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [111]

Примесь	Cr	Ti	Mg	Fe
Массовая доля, %	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$

При расчете электронных полос свечения концентрация собственных центров F-типа варьировалась в пределах  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует литературным данным [29, 32, 33, 36], концентрация примесных центров была рассчитана согласно результатам химического анализа. Наибольшее значение соответствует концентрациям  $F^+$ -центров, а также примесных  $\text{Mg}^{2+}$ -центров. По сравнению с ультрадисперсной керамикой, изготовленной из нанопорошка высокой чистоты, концентрация примесей магния и титана в монокристаллическом образце больше.

Фотолюминесценция со спектральным разрешением монокристаллического анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой  $\gamma$ -излучения ( $^{60}\text{Co}$ ) 72,8 кГр, была рассчитана при параметрах возбуждения, соответствующих экспериментальным (пучок СИ с энергией фотонов  $E_{exc} = 7,75$  эВ, длительностью импульса  $t_p = 1$  нс, температура образца  $T = 8$  К). Результаты расчета представлены на рисунке 4.15.

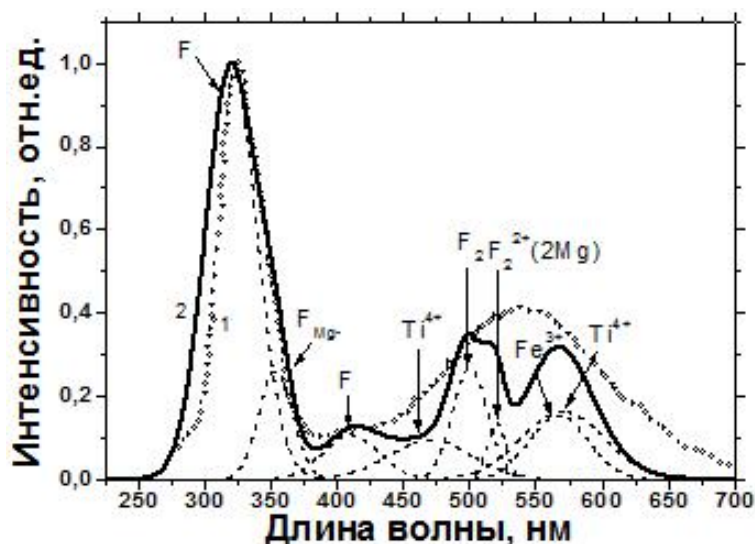


Рисунок 4.15 – Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры фотолюминесценции после высокодозного облучения анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ возбуждении ( $E_{exc} = 7,75$  эВ,  $T = 8$  К)

Реконструкция экспериментального спектра показала, что интенсивная полоса люминесценции в ультрафиолетовой области спектра (до 400 нм) состоит из двух элементарных компонент: первый пик (I) при 320 нм соответствует полосе ФЛ известного  $F^+$ -центра [32], второй пик (II) при 353 нм – полосе ФЛ  $F_{Mg^-}$ -центра [36]. Полоса ФЛ (III) с максимумом при 410 нм принадлежит F-центру [32].

Как было отмечено выше, при облучении образца высокодозным  $\gamma$ -источником в спектре ФЛ появляется широкая желто-зеленая полоса. Поскольку при высокодозном облучении увеличивается вероятность создания агрегатов дефектов из вакансионных центров, можно предположить, что широкий пик связан с наличием полос свечения агрегатных  $F_2$ -центров в различных зарядовых состояниях. При этом  $F_2^+$ -центр имеет полосу свечения в красной области спектра,  $F_2$  при 500 нм и  $F_2^{2+}$  при 550 нм [112]. Поскольку исследуемые образцы содержат примеси ионов магния, агрегатные центры могут быть созданы  $F^+$ -центрами, заряд которых скомпенсирован двумя ионами магния [29]. В этом случае  $F_2^{2+}(2Mg)$ -центр высвечивается при 520 нм.

В спектре также можно выделить группу полос примесного центра  $Ti^{4+}$  с максимумами при 440 нм и 570 нм [39, 40] и полосу ФЛ  $Fe^{3+}$ -центров при 570 нм [42].

Таким образом, опираясь на результаты проведенного анализа, можно сделать выводы о природе полос в экспериментальном спектре ФЛ монокристаллического анионо-дефектного оксида алюминия, облученного высокой дозой (рисунок 4.14, таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Идентификация полос ФЛ в экспериментальном спектре анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, при возбуждении СИ ( $E_{exc} = 7,75$  эВ,  $T = 8$  К)

Пики	$\lambda_{max}$ , нм	Центры свечения
I	320	$F^+$ -центры
II	353	$F_{Mg}$ -центры
III	410	F-центры
IV	500	$F_2$ -центры
	470	$Ti^{4+}$ -центры
V	520	$F_2^{2+}(2Mg)$ -центры
VI	570	$Ti^{4+}$ -центры
VII	567	$Fe^{3+}$ -центры

Было отмечено, что в экспериментальном спектре ФЛ номинально чистых монокристаллов оксида алюминия присутствуют несколько основных полос (рисунок 4.11), принадлежащих F-,  $F^+$ - и  $Cr^{3+}$ -центрам. В монокристаллических образцах оксида алюминия после облучения высокими дозами (рисунок 4.15) происходит изменение зарядового состояния центров, заполнение ловушек, созданных примесями магния, титана, железа. Поэтому при возбуждении люминесценции квантами света в дальней ультрафиолетовой области появляются новые полосы люминесценции, характерные для спектров ФЛ керамических образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Если сравнивать спектры ФЛ ультрадисперсной керамики и кристаллического оксида алюминия, облученного дозой 72,8 кГр, можно увидеть, что форму спектра определяют практически те же элементарные полосы с другим соотношением интенсивностей. Это можно объяснить присутствием в исследуемых образцах одинаковых примесей с различной концентрацией. Для монокристалла характерна большая концентрация примесей магния и железа. При компенсации заряда анионных вакансий ионами магния появляются агрегатные центры  $F_2$ -типа. Помимо этого в спектре ФЛ облученного высокими дозами монокристалла можно выделить новые неизвестные полосы и полосы, предположительно принадлежащие  $F_{Mg}$ -центрам. Вследствие этого может наблюдаться различие в форме спектров даже при наличии одинаковых примесей.

Для подтверждения природы центров, установленной для желто-зеленой полосы целесообразно проанализировать спектр исследуемого монокристалла  $Al_2O_3$  в красной области, т.к. часть идентифицированных центров имеет полосы свечения в этом диапазоне.

На рисунке 4.16 приведен экспериментальный спектр фотолюминесценции анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, снятый в красной области с использованием CCD-камеры, чувствительной к свечению в указанной области. Исследуемый спектр ФЛ представляет собой широкую полосу, содержащую уширенные и перекрывающиеся элементарные пики. Римскими цифрами также обозначены выделенные полосы свечения.

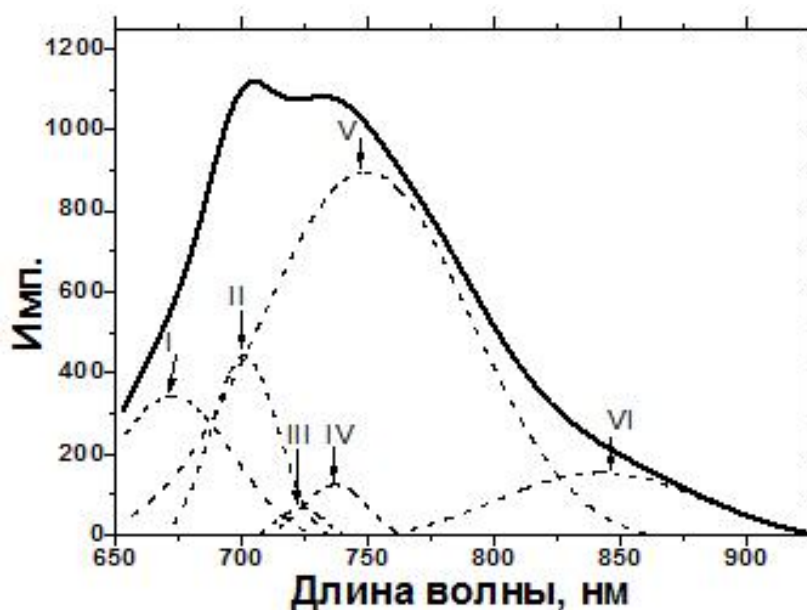


Рисунок 4.16 –Красная область спектра фотолюминесценции анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после высокодозного облучения при возбуждении синхротронным излучением ( $E_{exc} = 7,75$  эВ,  $T = 8$  К). Спектр снят CCD-камерой

Спектр ФЛ монокристаллического анионо-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой  $\gamma$ -излучения ( $^{60}\text{Co}$ ) 72,8 кГр, снятый в красной области, был рассчитан при указанных выше параметрах возбуждения. Результаты расчета представлены на рисунке 4.17 и в таблице 4.11.

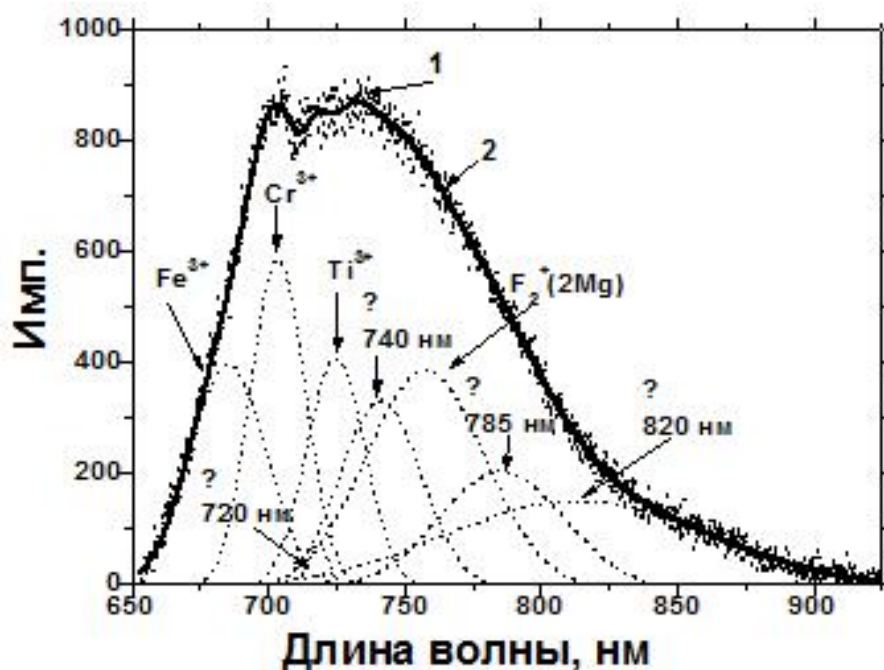


Рисунок 4.17 –Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) спектры фотолюминесценции в красной области анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, при возбуждении синхротронным излучением

Таблица 4.11 – Идентификация полос ФЛ в красной области экспериментального спектра анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, при возбуждении СИ ( $E_{exc} = 7,75$  эВ,  $T = 8$  К)

Пики	$\lambda_m$ , нм	Центры свечения
I	674,5	$\text{Fe}^{3+}$ -центры
	670,9	
II	692,9	$\text{Cr}^{3+}$ -центры
	694,3	
III	725,0	$\text{Ti}^{3+}$ -центры
	720,0	предположительно слабо изученные агрегаты из кислородных вакансий
IV	740,0	предположительно слабо изученные агрегаты из кислородных вакансий
V	750,0	$\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ -центры
	785,0	предположительно слабо изученные агрегаты из кислородных вакансий
VI	820,0	предположительно слабо изученные агрегаты из кислородных вакансий

Полосы ФЛ в красной области спектра могут быть вызваны свечением агрегатного  $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ -центра, а также ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В экспериментальном спектре дублеты  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Cr}^{3+}$ -центров не разделены. Реакции, ответственные за свечение выделенных центров, приведены в таблице 4.8. Ранее также обсуждалась реакции, ответственные за полосы, обусловленные  $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ -,  $\text{Cr}^{3+}$ -,  $\text{Ti}^{3+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ -центрами.

Видно, что элементарные полосы в спектре ФЛ уширены (рисунок 4.17). Данный факт можно объяснить тем, что происходит образование агрегатных центров из существующих анионных вакансий, и изменяются параметры кристаллического поля [113]. Из расчетов, опираясь на проведенное разложение экспериментального спектра ФЛ, следует, что элементарные пики были уширены примерно в 5,4 раза. Такое большое уширение вызывает сомнение. Поэтому можно предположить, что уширенные полосы являются суперпозицией новых пока неизвестных пиков ФЛ, возникших в результате высокодозного облучения.

Таким образом, опираясь на результаты проведенного анализа, можно идентифицировать полосы в красной области экспериментального спектра ФЛ монокристалла анионо-дефектного оксида алюминия (рисунок 4.16): пик I обусловлен свечением центров, связанных с примесными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ; пик II -  $\text{Cr}^{3+}$ -центров; пик III –  $\text{Ti}^{3+}$ -центров и новой выделенной полосой при 720 нм; V -  $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$  и новой широкой полосой при 785 нм. Для удобства идентификации экспериментальный спектр ФЛ представлен на рисунке 4.17 вместе с расчетным.

Кроме указанных выше полос, можно выделить IV-полосу фотолюминесценции при 740 нм и VI-полосу при 820 нм. Данные полосы наблюдали в облученном нейтронами ( $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>) образце  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  авторы работы [114]. Вероятнее всего, они представляют собой мало изученные агрегаты

из кислородных вакансий, возникающие при значительном разупорядочении кристалла при облучении. IV-полоса имеет слабый пик в спектре поглощения при 2,25 эВ [114]. Возбужденное состояние VI-полосы, по данным работы [114], расщеплено на подуровни под влиянием кристаллического поля. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствуют полосы оптического поглощения 1,81 эВ и 3,46 эВ. Полоса возбуждения 3,46 эВ совпадает с полосой возбуждения центра, высвечивающегося при 3,27 эВ, и предположительно связана с центрами люминесценции, включающими пары соседних анионных вакансий с несколькими локализованными электронами [114].

Правомерность проведенной идентификации полос ФЛ подтверждает разложение экспериментального спектра возбуждения ФЛ на составляющие в анионо-дефектном монокристалле  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , предварительно облученном дозой 72,8 кГр (рисунок 4.18, таблица 4.12). Данный спектр был снят для зеленой полосы свечения в диапазоне (540 – 550) нм, которая появляется в монокристалле после высокодозного облучения.

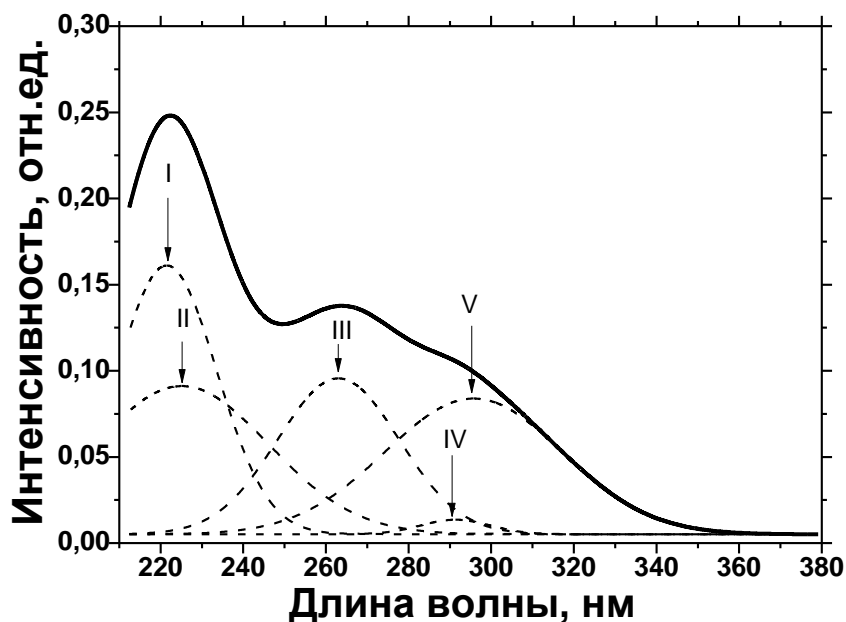


Рисунок 4.18 – Экспериментальный спектр возбуждения фотолюминесценции в полосе 537,6 нм анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , облученного дозой 72,8 кГр, при возбуждении синхротронным излучением



Таблица 4.12 – Идентификация полос спектра возбуждения синхротронным излучением ФЛ анионо-дефектного монокристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  после высокодозного облучения,  $T = 8 \text{ K}$

Пики	$E_{\max}$ , нм	Центры свечения
I	295,7	$F_2$
II	291,4	$F_2^{2+}(2Mg), F_2^+(2Mg)$
III	263,0	$F^+, Fe^{3+}$
IV	225,1	$F^+, Ti^{4+}$
V	221,5	$Fe^{3+}$

Видно, что в спектре возбуждения ФЛ можно выделить несколько элементарных пиков. Соответствие указанных полос возбуждения известным центрам люминесценции приведено в таблице 4.12. Однако чувствительность прибора не позволила снять спектр в той области, где располагаются полосы поглощения  $F^-$  (202,7 нм),  $F_{Mg^-}$  - (193,2 нм),  $Cr^{3+}$  - (405,4 нм) и  $Ti^{3+}$  (490 нм) [32-40].

### Выводы

1 Для наноструктурных оксидов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-SiO}_2$  при импульсном воздействии пучка электронов с энергией 130 кэВ рассчитаны спектрально-кинетические характеристики ИКЛ. Показано, что в наноструктурных оксидах наблюдается уширение полос свечения, зависящее от размеров частиц.

2 При уменьшении размера частиц кинетика затухания катодолюминесценции в монокристаллическом и наноструктурном  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (F-центры) и  $SiO_2$  (КДЦ) при импульсном возбуждении пучком электронов существенно различается. Для наноструктурных образцов указанных оксидов характерно уменьшение более чем на порядок времени послесвечения. Найдено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

3 Зависимость времени затухания ИКЛ от размеров наночастиц в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $SiO_2$  немонотонная. При изменении размеров частиц от 50 нм до 20 нм в оксиде алюминия длительность послесвечения возрастает, но при дальнейшем снижении размера частиц до 5 нм она уменьшается. В диоксиде кремния при уменьшении размеров частиц до 10 нм длительность послесвечения возрастает, далее ИКЛ затухает за более короткий промежуток времени. Немонотонная зависимость времени затухания от размера наночастиц обусловлена двумя основными конкурирующими процессами – электрон-фононными взаимодействиями и рассеянием электронов на границах наночастиц.

4 Исследовано влияние заряжения приповерхностных слоев наноструктурного  $Al_2O_3$  на кинетику затухания при комнатной температуре рекомбинационной люминесценции после

окончания импульса возбуждения. Выявлено, что формирование объемного заряда в диэлектрике при импульсном облучении электронами вызывает увеличение длительности послесвечения.

5 Исследована кинетика затухания рекомбинационной фотолюминесценции наноструктурного анионо-дефектного оксида алюминия при стационарном возбуждении. Установлено, что при увеличении энергии возбуждения происходит рост времени затухания ФЛ. При уменьшении размера частиц время затухания рекомбинационной люминесценции в наноструктурном  $Al_2O_3$  сокращается на порядок по сравнению с аналогичной величиной в монокристаллическом образце. Таким образом, уменьшение времени послесвечения в наноструктурах с малым размером наночастиц является общей закономерностью, не зависящей от природы центров, механизма свечения и вида возбуждения люминесценции.

6 При возбуждении импульсным СИ в ВУФ области измерены спектры ФЛ анионо-дефектной керамики оксида алюминия с ультрадисперсной структурой и монокристаллов, облученных высокой дозой  $\gamma$ -излучения. Рассчитаны спектры свечения ФЛ исследуемых образцов с учетом люминесценции центров, созданных кислородными вакансиями, их агрегатами и примесными дефектами. Рассчитанные спектры ФЛ по форме близки к экспериментальным, что позволило идентифицировать природу полос свечения в экспериментальных спектрах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Развита физическая модель, разработаны алгоритм и программа расчетов параметров заряжения поверхности и приповерхностных слоев широкозонных оксидов при электронной бомбардировке с учетом основных особенностей наноструктурного состояния материалов. Проведена апробация физической модели и программного обеспечения.

2. Усовершенствована физическая модель, разработаны алгоритм и программа расчетов для моделирования кинетики затухания внутрицентральной и рекомбинационной люминесценции кристаллических и наноструктурных широкозонных диэлектриков после импульсного возбуждения электронами и фотонами ВУФ диапазона.

*При моделировании заряжения и катодолюминесценции, возбужденной электронами разных энергий, а также кинетики затухания внутрицентральной и рекомбинационной люминесценции наноструктурных и монокристаллических образцов оксидов алюминия и кремния установлены следующие общие закономерности:*

3. Суммарный ток в приповерхностном слое оксидов при электронном облучении определяется суперпозицией токов первичных и вторичных электронов, токов Пула-Френкеля и Фаулера-Нордгейма, дырочного и обратного токов. При этом токи Пула-Френкеля и Фаулера-Нордгейма возникают в электрических полях высокой напряженности ( $10^6$  В/см и более).

4. Структура заряда и токи, формирующие суммарный ток, зависят от условий воздействия на ток вторичных электронов. При электронной бомбардировке без отбора вторичного тока в приповерхностном слое оксидов формируется «минус-плюс-минус» структура заряда. В условиях отбора вторичного тока поверхность заряжается положительно благодаря влиянию дырочной составляющей суммарного тока.

5. С увеличением времени бомбардировки суммарная плотность тока стремится к постоянному значению в глубине оксида, при этом происходит рост напряженности электрического поля и объемной плотности заряда из-за его накопления при захвате носителей заряда ловушками.

6. В наноструктурных оксидах алюминия и кремния при стационарной бомбардировке электронами увеличивается глубина проникновения заряда, но уменьшается его плотность, токи и напряженность созданного электрического поля по сравнению с указанными параметрами в монокристаллических образцах, что обусловлено в основном изменением ширины запрещенной зоны и рассеянием электронов на границах наночастиц. При энергии бомбардирующих электронов 1 кэВ, плотности тока  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, времени облучения 1 с напряженность электрического поля может достигать значений  $5 \cdot 10^5$  В/см, что вызывает изменение энергетической глубины ловушек на 0,2 эВ.

7. При облучении наноструктурного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наносекундным импульсом электронов с энергией 130 кэВ при плотности тока  $60 \text{ А/см}^2$  напряженность электрического поля, возникающая в образце, имеет величину порядка  $\sim 10^4 \text{ В/см}$ , которая на полтора порядка меньше, чем при стационарной электронной бомбардировке (см. п. 6), поскольку меньший флюенс электронов, а также интенсивная рекомбинация электронно-дырочных пар при высокой плотности возбуждения уменьшает число электронов, способных термализоваться после окончания импульса и создавать заряд при захвате на ловушки. Созданное отрицательное электрическое поле изменяет энергетическую глубину центров захвата на  $0,07 \text{ эВ}$ , что существенно только для мелких ловушек. Например, для ловушки с  $E_A = 0,8 \text{ эВ}$  индуцированное зарядением электрическое поле вызывает увеличение на порядок времени затухания рекомбинационной люминесценции.

8. В наноструктурных оксидах кремния и алюминия наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции и уширение полос свечения, зависящее от размеров частиц. Наиболее существенное уширение полос свечения возникает при размерах наночастиц меньше  $25 \text{ нм}$ .

9. Для наноструктурных образцов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (F-центры) и  $\alpha\text{-SiO}_2$  (КДЦ) характерно существенное уменьшение времени послесвечения внутрицентральной люминесценции при импульсном возбуждении пучком электронов по сравнению с монокристаллами. Зависимость времени затухания ИКЛ от размеров наночастиц в исследуемых образцах немонотонная и обусловлена конкурирующими процессами на многочисленных границах наночастиц, основными из которых являются электрон-фононные взаимодействия и рассеяние электронов на границах наночастиц.

10. Особенностью ФЛ наноразмерных керамик и разупорядоченных высокодозным облучением монокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при ВУФ возбуждении, не создающим объемного заряда, является большой вклад в спектр свечения центров люминесценции, созданных агрегатами кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии и примесными дефектами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соломонов, В.И. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ / В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 182 с.
2. Практическая растровая электронная микроскопия / под. ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. - М.: Изд-во «Мир», 1978. – 356 с.
3. Спивак, Г.В. Локальная катодолюминесценция и ее возможности для исследования зонной структуры твердых тел/ Г.В. Спивак, В.И. Петров, М.К. Антошин // Успехи физических наук, 1986. - Т.148, - вып. 4. - С. 689-717.
4. Fitting, H.-J. Time-dependent start-up and decay of secondary electron emission in dielectrics / H.-J. Fitting, M. Touzin // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – Pp. 033711-1 – 033711-6.
5. Громов, В.Т. Введение в радиационную физику твердого тела / В.Т. Громов. - Снежинск: Изд-во РФЯЦ – ВНИИТФ, 2007. - 208 с.
6. Glavatskikh, I.A. Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures / I.A. Glavatskikh, V.S. Kortov, H.-J. Fitting // J. Appl. Phys. - 2001. - V. 89. - №1. - Pp. 440-448.
7. Кортков, В.С. Электрический пробой и эмиссия высокоэнергетических электронов при зарядении диэлектриков / В.С. Кортков, С.В. Звонарев // Изв. вузов. Физика. - 2008. - Т. 51. - № 3. - С. 52-58.
8. Кортков, В.С. Моделирование методом Монте-Карло транспорта электронов в заряженных при облучении кристаллических диэлектриках / В.С. Кортков, С.В. Звонарев // Математическое моделирование. - 2008. - Т.20. - № 6. - С. 79-85.
9. Звонарев, С.В. Закономерности транспорта и эмиссии электронов в наноструктурном и объемном диоксиде кремния: дисс. канд. физ. – мат. наук: 01. 04. 07/ С.В. Звонарев. - Екатеринбург, 2009. - 134 с.
10. Kortov, V.S. Computation of the energy and angular distribution of exoelectrons by the Monte-Carlo method / V.S. Kortov, P.P. Zolnikov // Phys. Stat. Sol. (a). – 1975. – V. 31. – Pp. 331-339.
11. Fitting, H.-J. Elektronenstrahlinduzierte Ladungstransport in SiO<sub>2</sub> schichten / H.-J. Fitting [et al.] // Exper. Tech. Phys. - 1979. – V. 27. – № 13. – Pp. 13-24.
12. Fitting, H.-J. Monte Carlo modeling of electron scattering in nonconductive specimens / H.-J. Fitting, E. Schreiber., I.A. Glavatskikh // Microsc. Microanal. - 2004. - V.10. - Pp.764-770.
13. Fitting, H.-J. Elektronenstrahlinduzierte Ladungstrager in Festkorper targets. Dissertation zur Erlangung des Akademischen Grades Doktor der Wissenschaften. Wilhelm – Pieck Universitat, Rostock, 1978. - 196 s.

14. Пустоваров, В.А. Люминесценция твердых тел и релаксация электронных возбуждений: Учебное пособие/ В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. - 54 с.
15. Кортов, В.С. Люминесцентные свойства композитных и керамических наноматериалов для светоизлучающих устройств /В.С. Кортов [и др.]//Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009. Тезисы докладов. - Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. - с. 26-29.
16. Закис, Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис [и др.]. – Рига.: «Зинатне», 1991. - 382 с.
17. Парфианович, И.А. Люминесценция кристаллов: Учебное пособие/ И.А. Парфианович, В.Н. Саломатов. - Иркутск: Издательство Иркутского университета, 1988. – с.248 с.
18. Левшин, В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ / В.Л. Левшин. – Москва, Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951. – 456 с.
19. Прингсхейм, П., Фогель, М. Люминесценция жидких и твердых тел и ее практические применения / под ред. П.П. Феофилова, пер. с англ. – Москва: Государственное издательство иностранной литературы, 1948. – 264 с.
20. Михайлин, В.В. Синхротронное излучение в спектроскопии: учебное пособие/ В.В. Михайлин. – Москва: Московский государственный университет, 2007. – 160 с.
21. Тернов, И.М. Синхротронное излучение и его применения/ И.М. Тернов, В.В. Михайлин, В.Р. Халилов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 278 с.
22. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ А.И. Гусев. – 2-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
23. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие/ Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
24. Kotov, Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – №. 5. – Pp. 539-550.
25. Кортов, В.С. Особенности эмиссии электронов наноструктурного диоксида кремния в электрических полях высокой напряженности / В.С. Кортов, С.В. Звонарев // Российские нанотехнологии. - 2008. - Т.3. - № 1-2. - С. 104-108.
26. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов/ И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
27. Skuja, Linards. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide /L. Skuja // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 239. – Pp. 16-48.
28. Зацепин, А.Ф. Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO<sub>2</sub> / А.Ф. Зацепин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. - № 6. – С. 1104-1114.

29. Rodriguez, M.G. Time-resolved measurements of optically stimulated luminescence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C, Mg}$  / M.G. Rodriguez [et al.] // *Radiation Measurements*. – 2011. – V. 46. – Pp.1469-1473.
30. Pogatshnil, G.J. A Model of Lattice Defects in Sapphire / G.J. Pogatshnil, Y. Chen, B.D. Evans. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 1987. – NS-34. – Pp. 1709-1712.
31. Горшков, О.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. – Нижний Новгород, 2006. - 83 с.
32. Evans, Bruce D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : their relation to radiation-induced electrical degradation / Bruce D. Evans // *Journal of Nuclear Materials*. – 1995. – V. 219. – Pp. 202-223.
33. Surdo, A.I. Luminescence in anion-defective  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals over the nano-, micro- and millisecond intervals / A.I. Surdo [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2005. – V. 543. – Pp. 234-238.
34. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: «Наука», 1978. – 792 с.
35. Kortov, V. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends /V. Kortov // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42. – Pp. 576-581.
36. Kotomin, E.A. Calculations of the geometry and optical properties of  $\text{F}_{\text{Mg}}$  centers and dimer ( $\text{F}_2$ -type) centers in corundum crystals /E.A. Kotomin [et al.] // *Physical Review B*. - 1995. – V. 51. - № 14. – Pp.8770-8779.
37. Pustovarov, V.A. Luminescent vacuum ultraviolet spectroscopy of  $\text{Cr}^{3+}$  ions in nanostructured aluminum oxide / V.A. Pustovarov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2012. – V. 132. – Pp. 2868-2873.
38. Кулинкин, А.Б. Люминесценция примесных 3d- и 4f-ионов в различных кристаллических формах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя // *Физика твердого тела*. - 2000. – Т. 42. – С. 835-838.
39. Evans, B.D. Optical properties of the  $\text{F}^+$ -center in crystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / B.D. Evans, M. Stapelbroek // *Physical Review B*. – 1978. – V. 18. - № 12. – Pp.7089-7098.
40. Molnar, G. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals /G. Molnar [et al.] // *Radiation measurements*. – 2001. – V. 33. – Pp. 663–667.
41. Bausa, L.E. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire / L.E. Bausa [et al.]// *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1990. – V. 2. – Pp. 9919-9925.

42. Mo, C. Fluorescence associated with  $\text{Fe}^{3+}$  ions in nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / C. Mo [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – Pp. 5453-5456.
43. Monteiro, T. Luminescence and structural studies of iron implanted  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / T. Monteiro [et al.] // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* - 2002. – V.191. – Pp. 638-643.
44. Рау, Э.И. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий/ Э.И. Рау, Е.Н. Евстафьева, М.В. Андрианов // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50. - № 4. – С. 599 – 607.
45. Евстафьева, Е.Н. Анализ механизмов зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения/ Е.Н. Евстафьева [и др.]// *Перспективные материалы.* – 2010. – № 4. – С. 11–20.
46. Бронштейн, И.М. Вторичная электронная эмиссия / И.М. Бронштейн, Б.С. Фрайман. – М.:Наука, 1969. -407 с.
47. Шульман, А.Р. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела / А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. – М.:Наука, 1977. -552 с.
48. Reimer, L. Charging of bulk specimens, insulating layers and free-supporting films in scanning electron microscopy / L. Reimer [et al.] // *Optik.* – 1992. – V. 92. – Pp. 14-22.
49. Joy, D.C. Voltage Scanning Electron Microscopy / D.C. Joy, C.S. Joy // *Micron.* – 1996. – V. 27. – Pp. 247-263.
50. Aristov, A.A. Scanning electron microscopic investigations of peculiarities of the  $\text{BaTiO}_3$  ferroelectric domain contrast / V.V. Aristov [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1983. – V. 78. – Pp. 229-236.
51. Cazaux, J. Some considerations on electron emission from e-irradiated insulators / J. Cazaux // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – Pp. 1137-1147.
52. Cazaux, J. E-Induced secondary electron emission yield of insulators and charging effects / J. Cazaux // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 2006. – V. 244. – Pp. 307-322.
53. Renoud, R. Monte Carlo simulation of the charge distribution induced by a high-energy electron beam in an insulating target / R. Renoud, F. Mady, J.-P. Ganachaud // *J. Phys.: Cond. Matter.* - 2002. – V. 14. – Pp. 231-247.
54. Meyza, X. Secondary electron emission and self-consistent charge transport and storage in bulk insulators: Application to alumina / X.Meyza [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 5384-5392.
55. Touzin, M. Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model /M. Touzin [et al.]// *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99. - Pp. 114110.1-114110.14.
56. Kortov, V.S. Electron relaxation and transport in nanostructured and bulk silica / V.S. Kortov [et al.] // *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* – 2009. – V. 173. – P. 79-83.



57. Зацепин, А.Ф. Фотоэлектронная спектроскопия  $E^{\cdot}$ -центров в кристаллическом и стеклообразном диоксиде кремния / А.Ф. Зацепин, Д.Ю. Бирюков, В.С. Кортов // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – В. 2. – С. 229-238.
58. Главатских, И.А. Особенности транспорта и эмиссии электронов при зарядении поверхности диоксида кремния электронным пучком: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/ И.А. Главатских. - Екатеринбург, 2002. – 196 с.
59. Fitting, H.-J. Creation energies for secondary electrons / H.-J. Fitting, H. Glaefeke, W. Wild // Kristall und Technik-Crystal Research and Technology. – 1979. – V. 14. – № 3. – Pp. K13-K17.
60. Kim, J.W. Surface core-level shift of InSb(111)-2x2 / J.W. Kim [et al.] // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. - № 7. – Pp. 4476-4479.
61. Строшио, М. Фононы в наноструктурах/ М. Строшио, М. Дутта. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 320 с.
62. Гапоненко, С.В. Нанопотоника: состояние и перспективы. Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина / С.В. Гапоненко // материалы Первой междунар. науч. конф. (Минск, 22-25 апр. 2008г.). – Минск: Беларус. Наука, 2008. – С. 25.
63. Ohno, T. Size effect of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nano-hybrid particle / T. Ohno [et al.] // Materials Chemistry and Physics. - 2009. - V. 113. - Pp. 119-123.
64. Raih, T. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots / T. Raih, O.I. Mistic, A.J. Nozik // J. Phys. Chem. - 1993. - V. 97. - № 46. - Pp. 11999-12003.
65. Salah, N. Nanoparticles of BaSO<sub>4</sub>:Eu for heavy-dose measurements / N. Salah [et al.] // J. of Lumin. -2009. – V. 129. – Pp. 192-196.
66. Fitting H.-J., Glaefeke H., Wild W. Electron penetration and energy transfer in solid targets / H.-J. Fitting, H. Glaefeke, W. Wild // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – V. 43. – № 1. – Pp. 185-190.
67. Fitting, H.-J. Transmission, energy distribution and SE excitation of fast electrons in thin solid films/ H.-J. Fitting // Phys. Stat. Sol. (a). – 1974. – V. 26. – Pp. 525-535.
68. Fitting, H.-J. Electron beam excitation in thin layered samples / H.-J. Fitting [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007. – V. 159. – Pp. 46-52.
69. Alig, R.C. Electron-hole-pair creation energies in semiconductors / R.C. Alig, S. Bloom // Phys. Rev. Lett. – 1975. – V.35. – Pp. 1522-1525.
70. Schreiber, Erik. Monte-Carlo-Simulationen des elektronischen Hoochfeldtransportes in dielektrischen Schichten. Dissertation. Dr.rer.nat. Rostock, 2000. – 156 s.

71. Fitting, H.-J. Multiple-scattering of Fast Electrons and Their Secondary Electron Generation within Semi-infinite Targets / H.-J. Fitting [et al.] // J. of Physics D – Appl. Phys. -1976. –V. 9. - №17. - Pp. 2499-2510.
72. Llacer, J. Electron-Phonon Interaction in Alkali Halids: I. The Transport of Secondary Electrons with Energies between 0,25 and 7,5 eV / J. Llacer, E.L. Garwin // J. Appl.Phys. – 1969. – V. 40. - № 7. – Pp. 2766-2775.
73. Sparks, M. Theory of electron-avalanche breakdown in solids / M. Sparks [et al.]// Phys. Rev. (B). -1981. – V. 24. - № 6. – Pp. 3519-3536.
74. Fitting, H.-J. Attenuation length and escape depth of excited electrons in solids / H.-J. Fitting, H. Glaefeke, W. Wild // Surf. Sci. – 1978. – V. 75. – Pp. 267-278.
75. Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors / J. Frenkel // Physical Review – 1938. - V. 54. - № 8 - Pp. 647-648.
76. Lenzlinger, M. Fowler-Nordheim tunneling into thermally grown SiO<sub>2</sub> / M. Lenzlinger, E.N. Snow // J. Appl. Phys. – 1969. - V.40. - №1. - Pp. 278-283.
77. Бобровский, С.И. Delphi 7. Учебный курс/ С.И. Бобровский. – СПб.: Питер, 2007. – 736 с.
78. Культин, Н.Б. Основы программирования в Delphi/ Н.Б. Культин. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: БХВ-Петербург, 2009. – 640 с.
79. Yen, C.F. Defect Centers in Gamma-Irradiated Single-Crystal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C.F. Yen, R.L. Coble // Journal of American Ceramic Society. - 1979. - V. 62. - Pp. 89-94.
80. Антонов-Романовский, В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов-Романовский. - М.: Изд-во «Наука», 1966. - 324 с.
81. Соломонов, В.И. Кинетика импульсной катодолуминесценции / В.И. Соломонов // Оптика и спектроскопия. - 2003. - Т. 95. - № 2. - С. 266-272.
82. Doktorov, A.B. Theory of Tunneling Recombination of Defects Stimulated by Their Motion / A.B. Doktorov, E.A. Kotomin // Phys. Stat. Sol. (B). – 1982. – V. 114. – Pp. 9-34.
83. Cannas, M. Luminescence of  $\gamma$ -radiation-induced defects in  $\alpha$ -quartz / M. Cannas [et al.]// J. Phys.: Condens.Matter. – 2004. – V. 16. – Pp. 7931-7939.
84. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для ВТУЗов/ В.Е. Гмурман. - изд. 9-е, перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 2003. – 479 с.
85. Сергеев, А.Г. Метрология: уч. пособие для вузов/ А.Г. Сергеев, В.В. Крохин. – М.: Логос, 2001. – 408 с.
86. Яворский, Б.М. Справочник по физике/ Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. – М.: Наука, 1985. – 512 с.

87. Kortov, V.S. Nonstationary Electron Emission of Irradiated Dielectrics / V.S. Kortov// Abstract book of the 1<sup>st</sup> International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials. - Tomsk: TPU, 2000. - Pp. 379-385.
88. Кортов, В.С. Особенности эмиссии электронов наноструктурного диоксида кремния в электрических полях высокой напряженности / В.С. Кортов, С.В. Звонарев// Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. - № 12. – С. 104-108.
89. Мильман, И.И. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров// Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. - № 2. – С.229-239.
90. Cornet, N. Electron Beam Charging of Insulators with Surface Layer and Leakage Currents / N. Cornet [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103. – Pp. 064110-064113.
91. Goldberg, M. Cathodoluminescence depth analysis in  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ -systems / M. Goldberg, T. Barfels, H.-J. Fitting // Fresenius J. Analyt. Chem. - 1998. – V.361. – Pp.560-561.
92. Young, J.R. Penetration of electrons in aluminum oxide films / J.R. Young // Phys. Rev. – 1956. – V. 103. – Pp. 292-293.
93. Everhart, T.E. Determination of kilovolt electron energy dissipation vs penetration distance in solid materials / T.E. Everhart, P.H. Hoff // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – Pp. 5837-5846.
94. Kanaya, K. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya, S. Okayama // Journal of Physics D. – 1972. – V. 5. – Pp. 43-58.
95. Holliday, J.E. New method for range measurements of low-energy electrons in solids/ J.E. Holliday, E.J. Sternglass // J. Appl. Phys. -1959. – V. 30. – Pp. 1428-1431.
96. Вятский, А.Я. О закономерностях проникновения электронных пучков средних энергий в твердые тела / А.Я. Вятский, В.В. Трунев, Х.-И. Фиттинг // Радиотехника и электроника. – 1973. – Т. 18. – С. 17010-1705.
97. Ivanov, V. Principles of Pulsed Compaction of Ceramic nano-Sized Powders / V. Ivanov, S. Paranin, A. Nozdrin // Key Engineering Materials. – 1997. –V. 132-136. – Pp. 400-403.
98. Akselrod, M.S. Preparation and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  / M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova // Radiation Protection Dosimetry. – 1993. – V. 47. – Pp. 159-164.
99. Zimmerer, G. SUPERLUMI: A Unique Setup for Luminescence Spectroscopy with Synchrotron Radiation / G. Zimmerer // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42. – Pp. 859-864.
100. Кортов, В.С. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия / В.С. Кортов [и др.]// Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50. - № 5. - С. 916-920.
101. Кортов, В.С. Люминесцентные свойства наноструктурных оксидов алюминия и кремния / В.С. Кортов, А.Ф. Зацепин // «Нанотехнологии – производству – 2006». Тезисы докладов конференции, Фрязино, 29-30 ноября, 2006. – М.: «Янус-К», 2006. – С. 27-28.

102. Кортков, В.С. Люминесцирующие дефекты в наноструктурном диоксиде кремния / В.С. Кортков [и др.]// Физика твердого тела. - 2006. - Т. 48. - № 7. - С. 1205-1211.
103. Mehta, S.K. Gamma Dosimetry with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Thermoluminescence Phosphor / S.K. Mehta, S. Seugupta // Physics in Medicine and Biology. – 1976. – V. 21. - № 6. – Pp. 955-964.
104. Page, P.S. Role of  $\text{Ti}^{4+}$  in the luminescence process of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si,Ti}$  / P.S. Page [и др.] // Journal of Luminescence. – 2010. – V. 130. – Pp. 882-887.
105. Kortov, V.S. Competing processes with participation of shallow traps an anion-defective aluminum oxide / V.S. Kortov, S.V. Nikiforov, E.Z. Sadykova// Russian Physics Journal. – 2006. – V. 49. - № 2. – P. 221-224.
106. Кортков, В.С. Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки / В.С. Кортков, А.И. Слесарев, В.В. Рогов. – Киев: Наук. думка, 1986. – 176 с.
107. McKeever S.W.S. Thermoluminescence dosimetry materials:properties and uses / S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend. - Ashfort: Nucl. Tech. Pub., 1995. – 204 p.
108. Salah, N. Nanoparticles of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$  as a sensitive thermoluminescent material for high exposures of gamma rays irradiations / N. Salah, Z. Khan, S. Habib // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 2011. – V. 269. – Pp. 401-404.
109. Kortov, V. Chernobyl accident and high-dose measurements / V. Kortov, Yu. Ustyantsev // Proceedings of the 7th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring. – Japan, 2011. – Pp. 36-47.
110. Силинь, А.Р. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$  / А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. – Рига.: «Зинатне», 1985. - 244 с.
111. Кортков, В.С. Термостимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / В.С. Кортков, И.И. Мильман// Известия высших учебных заведений. Физика. – 1996. – Т. 39. - № 11. – С. 145-161.
112. Соловьев, С.В. Термо-фотоиндуцированное преобразование центров люминесценции в анион-дефектных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  / С.В. Соловьев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо// Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. - № 4. – С. 683-690.
113. Винецкий, В.Л. Радиационно-стимулированная агрегатизация дефектов Френкеля в твердых телах / В.Л. Винецкий [и др.] // Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160. - № 10. – С. 1-33.
114. Springis, M.J. Red luminescence of Color Centres in Sapphire / M.J. Springis, J.A. Valbis// Phys. Stat. Sol. (B). – 1985. – V. 132. – Pp. K.61-K.65.