

本文得到谈镐生研究员和何寿安研究员的指教,特表感谢。

参 考 文 献

- [1] G. E. Duvall, *Reviews of Modern Physics*, **49** (1977), 523.
- [2] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, fifth edition, Printed in the United States of America, 25.
- [3] Minao Kamegai, *J. A. P.*, **46** (1975), 1618.

- [4] 邵丙璜、汪金通, *物理*, **8** (1979), 205.
- [5] 高国儒, *物理*, **7** (1978), 129.
- [6] 汪华荣等, *吉林大学学报(自然科学版)*, **3** (1974), 41.
- [7] 汪金通、邵丙璜, *物理*, **8** (1979), 506.
- [8] 庄野安彦, 日本东北大学金属研究所资料, (1974), 5.
- [9] 庄野安彦等, 第十五回高压讨论会讲演要旨集, (1973), 1019—1021.
- [10] S. Kaliski, *Journal of Technical Physics*, **17** (1976), 267.

阴极射线致发光形貌术

——一种研究晶体缺陷的新工具

麦 振 洪

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

固体发光根据其不同的激发方法,分为光致发光、场致发光、阴极射线致发光、化学发光、摩擦发光、辐射发光等。阴极射线致发光就是高速运动的电子打在稠密的物质上而发出光的现象。1879年, Crookes^[1]首先应用阴极射线致发光现象观察多种矿物。自此以后,一个相当长时期,这种现象被作为固体的一种物理特性加以研究。直到1954年,日本 S. Hakomoki^[2]使用阴极射线致发光技术研究了鱼骨、人类牙齿里的 Mn, Cu, Zn 和 Bi 的分布,并把这种技术称为“阴极射线致发光图象法”(Cathodo-Lumino-graphic method)。随后, Heinrich^[3]在阴极射线管上显示了阴极射线致发光图象。随着电子探针、电子显微镜技术和量子理论的发展,许多学者应用阴极射线致发光研究半导体材料^[4-5]、生物样品^[6-7]、金刚石^[8]以及矿物样品^[9-10]。应用阴极射线致发光研究晶体缺陷,具有直观、高分辨和反映表面结构等特点,而且技术简单。因此,这也是目前电子显微镜发展的一个动向。目前,国外不少学者和电镜技术人员正在努力

把阴极射线致发光作为电镜的一个功能,使之成为一个多用途的综合分析的电镜。

阴极射线致发光可分为两个过程:首先,高速运动的电子入射到样品,与固体中的原子相互作用,运动电子的一部分能量激发样品内的电子;然后,被激发的电子回复到基态,在这过程中,如果发射出光子,阴极射线致发光就可被观察到。本文将分别讨论这两个过程,最后简单地介绍其装置及应用。

二、电子束与固体的相互作用

电子入射到固体,与组成固体的原子相互作用,产生弹性和非弹性散射。从阴极射线致发光的角度的角度,我们关心的是非弹性散射,因为阴极射线致发光要求入射电子的部分能量转移到样品的电子系统中。由于电子的质量远远小于原子核的质量,因而散射角很大。这样使得电子在样品中的运动参数难以决定。下面的讨论很大程度是基于实验结果。

1. 输出光强 L 与电子加速电压的关系

1903年, Lenard^[11]给出了输出光强 L 与电子加速电压 V 的关系:

$$L \propto (V - V_0)^q,$$

其中 V_0 是所谓“死电压”。如果样品表面保持洁净,避免污染,其值可很小。对磷光物质,指数 q 为 1—3。

2. 电子背散射

如前所说,入射电子与固体相互作用,其中一部分弹性散射的电子被背散射而离开样品表面。这部分背散射电子与结构无关,但影响阴极射线致发光的效率。

如果我们定义背散射系数为 η_B 。 η_B 不依赖于入射束的能量,但随原子序数 Z 增加而增加。例如,当原子序数 $Z = 30$ 时, $\eta_B \approx 0.3$; 而当 $Z = 90$ 时, $\eta_B \approx 0.5$ 。对于化合物,应用原子序数的权平均值来估计 η_B 。一般来说,阴极射线致发光的效率大约为 23%。

3. 入射电子能量损耗过程

入射电子的能量在样品里损失主要有三种形式:(1)电磁辐射(韧致辐射)。这种损失在能量低于 500keV 时不是主要的;(2)电子与原子核弹性碰撞而使原子位移;(3)电子与电子非弹性碰撞,导致样品中原子电离和二次电子发射。

先讨论原子位移的情况。一个动量为 P , 静止质量为 m_0 的入射电子,转移到质量为 M 的静止原子核的最大能量 E_T 为

$$E_T = \frac{2eV}{MC^2} (eV + 2m_0C^2).$$

如果知道了原子位移能,就可以从上式计算产生位移的入射束能量阈值。有时,此值也可从实验得出,如 1970 年 Bryant 等人测得 CdS 中 S 为 118kV, Cd 为 285kV。而 30kV 的电子最大的转换能只有 65eV!

由此可见,能量的主要损失在于入射电子与样品中电子之间非弹性散射。而这过程伴随着二次电子的产生。当高速运动的电子入射到样品,会使原子电离,产生二次电子,这些二次电子又与原子相互作用,产生第二次电离。如此连锁反应,直到电子的能量损耗到不再足以使原子电离为止。产生的二次电子,其中一部分将向样品表面方向运动,如果它们离表面足够近,就可能出现二次电子发射。前面讨论的

背散射电子和二次电子现在都是扫描电镜检测的信号。

4. 电子穿透深度

在样品中,入射电子的能量损失速率不是常数,随着电子运动越到后期,电子能量越小,能量损失速率越大,转移到样品中的能量也越多,因此原子电离速率增加。

根据 Bloch-Bethe 理论,电子能量损耗率为

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Ne^4}{E} \ln \left[\frac{E}{E_i} - \frac{1}{2} \ln Z + \frac{1}{2} \right],$$

其中 E 为入射束通过距离 x 后的剩余能量; N 为每立方厘米跃迁的电子数; Z 为原子序数; e 为电子电荷; E_i 为所有电子的平均电离能。

假设 E_i 是常数, $\frac{dE}{dx}$ 沿电子轨迹积分到 $E = E_i$, 将给出 Bethe 距离 R_B 。由于多次散射, R_B 远大于直线穿透距离。在阴极射线致发光的电压范围内,近似有 $R_B \propto V^n$ 。其中 n 变化范围是从 $Z = 6, n = 1.8$ 到 $Z = 79, n = 1.5$ 。对金刚石 $R_B = 0.018V^{1.825}$ ($5 < V < 70$, R_B 单位为 μm , V 单位为 kV)。

电子在样品较深深度,碰撞数目非常大,单个电子的运动完全随机。这样,电子的运动遵循扩散定律,二次电子的产生是各向同性的。电子束的扩大近似球形(见图 1)。发光区域对应于此扩散区域,它限制了分辨率。

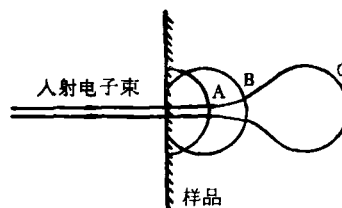


图 1 晶体内阴极射线致发光受激体积与入射束能量的关系示意图
(A → B → C, 电子能量增加)

对于阴极射线致发光形貌术,希望知道产生发光的最大深度和最亮的深度。1975 年, Davies 对金刚石进行了计算,得出发光深度为 $0.4-0.8R_B$ 。1977 年, Lang 对金刚石观察,当 $V \geq 20\text{kV}$ 时,最亮光产生于紧贴样品表面下;当 $V = 50\text{kV}$ 时,最亮光产生于表面下 $4-5\mu\text{m}$ 处,而只有大约 1/50,000 的总能量损失在头 10

层原子面上,同时也只有很少量来自 $10\mu\text{m}$ 以下。由此可见,阴极射线致发光形貌术是一种研究样品表面几个微米深度的技术。

三、阴极射线致发光的产生

上面已经讨论了入射电子与样品内电子非弹性碰撞,失去部分动能而使样品电子激发。这些电子在极短的时间内(约 $1\mu\text{s}$ 到 1ns 之间)将回复到基态,而以一定的形式释放能量。如果有特别大的跃迁(约电子伏特量级)发生,那么可能产生可见光波段的光子,即阴极射线致发光。其效率依赖于辐射跃迁和非辐射跃迁的相对几率。为了简单起见,我们认为阴极射线致发光光谱与光致发光光谱对同一样品是基本一致的,给出相同的激发态。自由载流子一旦产生,它们的衰变就与激发模型无关。

1. 电子-空穴对复合

阴极射线致发光研究的主要对象是共价键和离子键晶体,特别是无机半导体。下面的讨论以半导体为例。如上所述,阴极射线致发光的第一阶段最后产物是在导带上产生高密度的电子和在价带上产生高密度的空穴。Shockley 估计了连锁反应过程中产生电子-空穴对的平均能量,对 ZnS 约为带宽的三倍,即 $3E_g$ 。这样,所产生的载流子对开始都具有较高的内能。导带上的电子很快以产生晶格声子的形式消耗部分能量,到达较低能级(图 2 中的跃迁 1)。而空穴也以类似的方式到达价带的顶点。电子-空穴分别占有最低能级,它们的复合将产生光子发射。对于直接能带结构,能带极值对应相同波矢 K ,电子-空穴复合伴随着能量和动量守恒(图 2 中的跃迁 2)。对间接能带结构,能带极值不对应同一波矢 K ,为了保持动量不变,跃迁伴随着声子的发射或吸收(图 2 中的跃迁 3)。

自由电子与空穴相互作用,其结果是出现一系列束缚态,其能量比能带间隔稍小。电子-空穴的束缚态称为激子。激子在半导体中是一个流动的准粒子,具有能量和动量,能流动传送能量但没有电流。激子的寿命是有限的,并与

物理

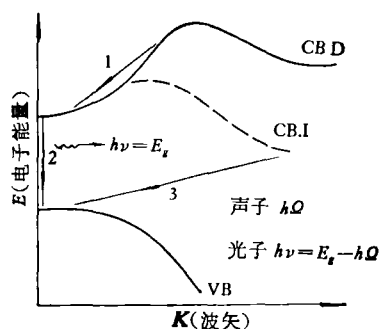


图 2 半导体能带结构示意图

VB 为价带边缘;
CB.D 为直接能带的导带边缘;
CB.I 为间接能带的导带边缘

温度有关。其发射光子的能量为

$$h\nu = E_g - \frac{R}{n^2}$$

其中 R 为激子 Rydberg 常数,即激子的结合能;
 n 为激子所占有的状态。

图 3 表示部分材料在紫外到近红外范围的

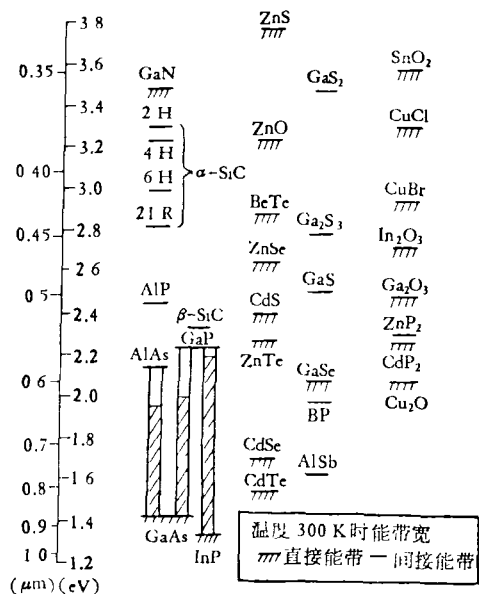


图 3 近紫外、近红外范围半导体能带宽度示意图

能带宽度。目前,可被阴极射线致发光研究的物质越来越多,其中也包括三元化合物半导体。金刚石属间接跃迁,能带宽度约 5.3eV 。值得注意

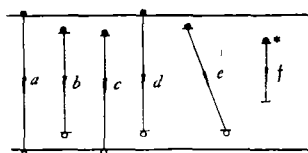


图 4 辐射跃迁示意图

的是,间接跃迁是结构敏感的。

图 4 是完整和不完整晶体可能的辐射跃迁示意图。跃迁 a 为带间复合; b 为自由激子复合,它存在于纯的物质中,但也表现激子束缚到杂质的复合; c 为价带上的空穴与俘获在浅中心施主能级上的电子复合; d 为导带上的电子与俘获在浅中心受主能级上的空穴的复合; e 为施主-受主对复合; f 为电子系统的复合; g 为存在于稀土和过渡元素的深中心能级激发,其发射谱特别锐。

2. 施主-受主对复合

大多数半导体的发光谱不仅反映了完整晶体的性质,而且也反映了缺陷存在。它们可能是本身缺陷(晶体空位或间隙原子等),也可能是外来缺陷(置换或间隙杂质原子等)。这些缺陷可以作为施主或受主,其能级位于禁带内。这里我们只讨论浅中心施主和受主以及它们对晶体发光的作用。

浅中心施主和受主原则上可以用氢原子模型来解释。捕获激子意味着电子和空穴复合,产生光子,其光子能量为激子能量减去缺陷对激子的束缚能。对 II-IV 族化合物,束缚于施主的激子束缚能约为施主电离能的 20% (分别约为 6meV 和 30meV)。而束缚于受主的激子束缚能为受主电离能的 10% (分别约为 15meV 和 150meV)。

辐射跃迁也可能由自由载流子与浅中心相互作用而产生,如图 4 中的 c, d, e 跃迁。对 e 跃迁,施主和受主以不同的能级分离相互成对,电子和空穴之间的跃迁产生发光。其能量为

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon l},$$

其中 E_A 为受主的电离能, E_D 为施主的电离能, ϵ 为介电常数, l 为施主和受主距离。如果施主和受主位于晶格位置,那么 l 值可确定。对某些半导体(如 GaP),在低温下谱线非常锐,以及 Ia 型金刚石发光谱包含一个宽而与结构无关的所谓“A 带”,目前认为是施主-受主对复合。

3. 缺陷辐射

缺陷辐射是阴极射线致发光形貌术最关心

的问题,也是它能作为研究缺陷的一种工具的重要原因。非常遗憾,关于缺陷的辐射理论,目前还不成熟,这里只讨论几种模型。

由于表面不完整性和杂质的存在,导致在禁带里引起间断的或连续的能级,从而促使电子-空穴复合。但它不一定引起发射光子数量增加,因为可能引起无辐射复合。一般来说,对直接跃迁的材料,发光将减少;而对间接跃迁的材料,发光则增加。这样,晶格不完整的区域发光分布与完整区域的不一样,这就提供了观察缺陷的可能。

另外,有一些跃迁属于淬熄。在这个过程中,特定的发光被抑制,而产生另一波长的辐射。例如,假设晶体由于电子-空穴复合产生一定波长的光,而深电子陷阱的存在将减少自由电子的数目,从而淬熄了这一特定的发光。但是,随后的包括俘获电子的辐射复合可能产生不同波长的光。

Davies^[12] 对金刚石阴极射线致发光作了大量研究。假设一个尺度为 A^3 的缺陷捕获一个电子,经过计算得出电子从激发态回到基态所发射的光波波长为

$$\lambda = 8mcA^2/3h,$$

其中 m 是电子质量, c 为光速。假设 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, 可估计出 $A = 6.8 \text{ \AA}$, 即观察到的缺陷大小为原子尺度。这个模型是粗糙的,但对碱卤化物 F 心和 F 聚集模型符合得很好。

目前,我们可以把 X 光形貌图单个位错与阴极射线致发光图一一对照,而且阴极射线致发光的位错象具有强偏振,其电矢量平行位错线。

四、实验技术

阴极射线致发光设备基本包括: (1) 电子枪; (2) 高压装置和电子光学系统; (3) 光收集系统; (4) 照相纪录系统。早期的装置是非常简单的。近年来,不少学者把阴极射线致发光装置与电子探针、电子显微镜相结合,共用其电子光学系统。下面我们只讨论光收集系统和纪

录系统。

光收集系统分为直接观察和间接观察两种。图5是直接观察装置的示意图。图5(a)

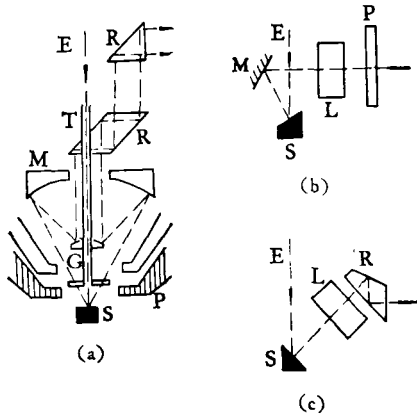


图5 直接观察的光学系统示意图

是用于电子探针的光学系统。电子束E沿反射物镜M的轴通过细管T,然后打在样品上。P是最后一级电子透镜。薄玻璃片G防止背反射电子打在反射镜上。反射稜镜R把光导出镜筒。图5(b)是用于扫描电镜上的光学系统,电子束E打在样品S上,反射镜M把光反射到透镜L,然后离开镜筒。如果应用合适的透镜和光束,可观察20mm直径的范围。图5(c)是用于短焦距的透镜安排。

图6是间接观察光学系统的示意图。图6(a)用于扫描电镜的装置。G是光导管,PM是光增强器。如果应用三个这样的探测系统,每个带有适当的滤光片,或者用一个旋转系统

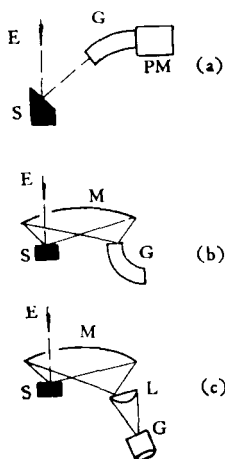


图6 间接观察的光学系统示意图

带有三片滤光片,就可以与彩色电视连接,以获得彩色显示。为了提高光的收集,可将椭圆反射镜与高孔径光导管连用,如图6(b)所示。如果所收集的光送到单色器,进行阴极射线致发光光谱分析,那末,应用准直透镜以缩小光束直径[见图6(c)],使得从光导管G出来的光束直径不超过单色器的入

口直径。

图7是用于扫描透射电镜的光收集系统。图7(a)是用于VGH5上最简单的装置,光导管对着内壁镀银管T,T倾斜地安装在管套C上,收集样品发出的光。T上有一个洞,以让电子束E通过。图7(b)是用于JEM200BSTEM上。椭圆镜M装在透镜P之间,而且有一个开口让电子通过,反射镜对R位于椭圆镜M与光导管G之间,背面镀有铅层以防止样品室中产生的X光进入光探测系统。

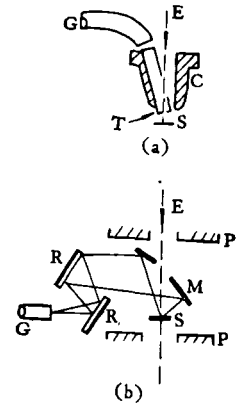


图7 应用于扫描透射电镜的光收集系统

图8是记录系统示意图。样品S与水平成30°,而反射镜M₁与垂线成30°,使得光束水平地通过透镜组L₁而离开镜筒。图象经过透镜组L₂进一步放大,然后通过偏振片P。M₂和M₃是分光镜。加入M₂使在玻璃观察屏E₁上成象。

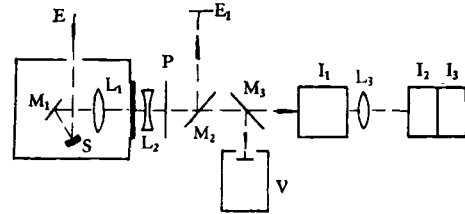


图8 阴极射线致发光形貌术记录系统示意图

应当应用电视摄像管V时加入M₃。当应用红外转换器I₁时,M₂和M₃都被抽出。为了提高亮度和放大率,应用两个附加象增强器I₂和I₃,可使图象进一步放大。

五、应用

众所周知,晶体缺陷研究是材料科学的一个重要部分。材料中的缺陷直接影响材料的力学、电学、光学、激光以及化学等性能。因此,缺陷的研究一直为人们所重视。创立了各种观察缺陷的方法,如X光衍射、X光形貌法、腐蚀法、化学缀饰法、电子显微术等。阴极射线致发光

形貌术的出现更增添了异彩。它不仅可以与其他方法相互配合,进行综合分析,而且具有简单、直观、分辨率高、非破坏检验等特点。目前分辨率可达 10 \AA 的量级,比 X 光方法高两个数量级。

六十年代中期,阴极射线致发光形貌术开始应用于研究半导体材料和器件的性能。目前越来越广泛地用来研究 III-V 族、II-IV 族半导体。Lidgard^[13] 研究退火对不同方法制备的 GaP 发光二极管效率的影响,发现器件中阴极射线致发光区域的边缘向 p-n 结移动,则效率增加。Dimitriadis 的研究表明, GaP 发光二极管位错缩短了少数载流子的寿命,是材料质量、温度的函数,而且黑点与位错有关。Yonezu^[15] 和 De Loach^[16] 用阴极射线致发光研究砷化镓-砷化铝镓异质结半导体激光器的退化问题,发现激光管性能退化与出现所谓“暗线缺陷”有关,搞清了暗线缺陷及其形成和发展机制,最后使半导体激光器的寿命达十万小时量级。

阴极射线致发光形貌术另一个重要应用是地质学和矿物学领域。Lang^[17,18] 等人研究金刚石内部结构,发现合成金刚石 {100} 生长面、位错以及小面缺陷的阴极射线致发光都具有偏振。Muir^[19] 应用二次电子和阴极射线致发光研究了木的化石,探明了细胞结构矿物化的机制。近年来,对宝石和其他矿物等方面的研究迅速增多^[20,21]。特别引人注目的是对月球岩石的研究^[22],发现大部分发光是来自斜长石 $[(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Si})\text{AlSi}_2\text{O}_6]$,而且近红外谱线非常弱,这可能是月亮表面物质形成时,铁原子主要以 Fe^{2+} 存在,从而提供了研究天体矿物的手段。

在生物医学研究中,阴极射线致发光也开始显示出重要作用。1972年, Hörl^[23] 成功地记录了肾上腺素腺和肺叶组织不同波长的阴极射线致发光。Muir^[24] 等人获得了头癣患者的头发

阴极射线致发光图,人工饲养的哺乳动物细胞光谱表明凝固庚二醛对光发射的作用。

从上述可看出,阴极射线致发光技术作为研究晶体缺陷的一种工具,具有其独特优点,已经引起许多国家的学者重视和兴趣。可以预言,在不远的将来,阴极射线致发光技术和理论将会得到进一步完善,并将广泛应用于晶体缺陷的研究,促进固体发光理论和晶体缺陷理论的发展。

参 考 文 献

- [1] W. Crookes, *Phil. Trans.*, **170**(1879), 641.
- [2] S. Hakomori, *Kagakyno-Ryoiki*, **8**(1954), 203.
- [3] K. F. J. Heinrich, *Advances in X-Ray Analysis*, **6**(1962), 291.
- [4] A. Onton et al., *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 3420.
- [5] B. D. Chase et al., *Physica. Status Solidi (a)*, **19**(1973), 467.
- [6] M. De Metz *J. Micro.*, **94**(1971), 151.
- [7] F. J. Judge et al., *J. Phys. E; Sci. Instrum.*, **7**(1974), 173.
- [8] A. R. Lang et al., *J. Phys. E; Sci. Instrum.*, **10**(1977), 1292.
- [9] J. V. Smith et al., *J. Geology*, **13**(1965), 627
- [10] I. Balberg et al., *Phys. Rev. Lett.*, **27**(1971), 1371.
- [11] P. Lenard, *Ann. Phys.*, **12**(1903), 449.
- [12] G. Davies, *Diamond Research*, (1975), 13.
- [13] G. Lidgard, *Sol. St. Electron.*, **15**(1972), 159.
- [14] C. A. Dimitriadis et al., *Sol. St. Electron*, **21**(1978), 1419.
- [15] H. Yonezu, *Proc. International Conference of Solid State Devices, Tokyo* (1973).
- [16] B. C. de Loach, *Proc. IEEE*, **61**(1973), 1042.
- [17] A. R. Lang et al., *J. Cryst. Growth*, **28**(1975), 215.
- [18] A. R. Lang et al., *Nature*, **267**(1977), 36.
- [19] M. D. Muir, 1970 *Proc. 3th Annual S E M. Symposium*, I. I. T. R. I., Chicago, 129.
- [20] Robert A. P. Gaal, *Gems and Gemology*, (Winter 1976/1977), 238.
- [21] E. Nickel, *Minerals Sci. Engng.*, **10**(1978), 73.
- [22] J. E. Geake et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **285**(1977), 403.
- [23] E. M. Hörl, *Micron*, **3**(1972), 540.
- [24] M. D. Muir et al., 1971 *Proc. 4th Annual S. E. M. Symposium*, I. I. T. R. I., Chicago, 401.