

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

621.385.833

**ЛОКАЛЬНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ****Г. В. Спивак, В. И. Пстров, М. К. Антошин****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	689
2. Взаимодействие электронов с твердым телом	692
3. Разрешение и контраст изображения в катодолюминесцентном режиме растрового электронного микроскопа	693
4. Методика экспериментальных исследований	700
5. Исследование полупроводниковых материалов и диэлектриков	702
5.1. Соединения A^3B^5 и тройные соединения на их основе	702
5.2. Соединения A^2B^6 , тройные соединения на их основе и диэлектрики	710
5.3. Узкозонные полупроводники	710
Список литературы	712

1. ВВЕДЕНИЕ

Явление катодолюминесценции (КЛ) — возникновение светового излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра под действием электронного облучения — известно давно. Первоначально интерес к этой области был связан с исследованием и использованием люминофоров. В процессе решения практической задачи создания оптимальных покрытий экранов электронно-лучевых трубок были исследованы процессы излучательной рекомбинации и особенности зонной структуры полупроводниковых соединений типа A^2B^6 . Сам же метод катодолюминесценции, наряду с другими методами, такими, как фотолюминесценция, оптическое поглощение и отражение света, занял прочное место в исследовательской практике при изучении зонной структуры твердого тела (главным образом тех энергетических уровней, которые принимают участие в процессах излучательной рекомбинации).

В последнее время в связи с быстрым развитием оптоэлектроники интерес к катодолюминесценции существенно возрос. Создание высокоэффективных полупроводниковых лазеров и светодиодов, представляющих собой многослойные структуры с толщиной слоев в единицы или десятки микрометров, потребовало разработки новых методов, которые обладали бы высокой локальностью и позволяли бы контролировать внутри этих слоев распределение центров излучательной рекомбинации, создаваемых направленным введением активных примесей в процессе выращивания. В этом смысле большие возможности предоставила растровая электронная микроскопия.

Принцип действия растрового электронного микроскопа (РЭМ) следующий. Остросфокусированный (в лучших моделях РЭМ до 2—5 нм) электронный пучок разворачивается с помощью отклоняющих катушек и чертит на

поверхности образца растр, подобный телевизионному (рис. 1). В результате взаимодействия электронов первичного пучка с объектом возникает целый ряд явлений — вторичная электронная эмиссия, характеристическое рентгеновское излучение, катодолюминесценция и др., каждое из которых может быть использовано для модуляции интенсивности на экране включенной в цепь приемника электронно-лучевой трубки; сканирование электронного

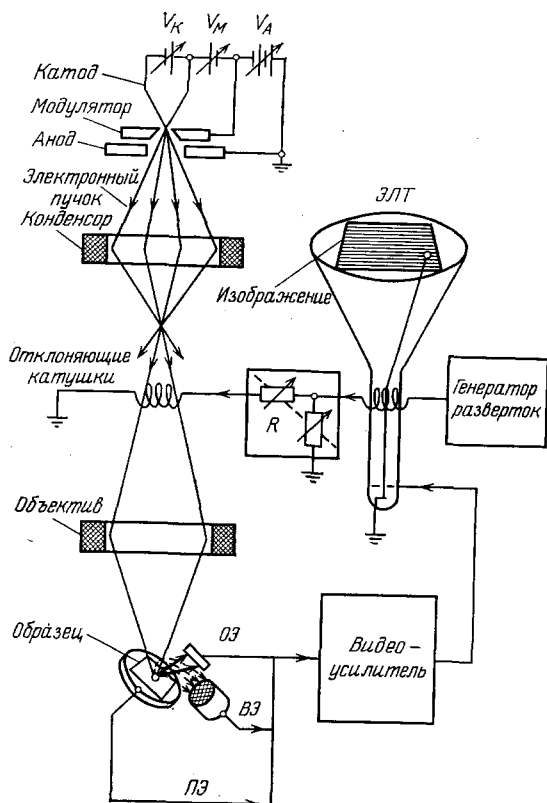


Рис. 1. Принцип устройства и работы растрового электронного микроскопа.

ЭЛТ — электронно-лучевая трубка, ОЭ — отраженные электроны, ВЭ — вторичные электроны, ПЭ — поглощенные электроны

ции, позволяющий изучать структуру энергетических уровней в микроробластях объекта.

Разрешение, или, как еще принято говорить, локальность сбора информации, в различных режимах РЭМ не одно и то же и определяется природой объекта и особенностями явления, сигнал от которого используется для построения изображения. Обычно для РЭМ указывается разрешение во вторичных электронах, которое наилучшее и совпадает с размером электронного пучка на объекте. Разрешение в катодолюминесцентном режиме РЭМ существенно хуже по трем причинам:

1) В то время, как при использовании вторичной электронной эмиссии предельное разрешение реализуется при малых токах электронного пучка (10^{-11} А), в режиме катодолюминесценции из-за малости сигнала, особенно у объектов с малой эффективностью излучательной рекомбинации, приходится работать с токами 10^{-7} — 10^{-9} А, что влечет за собой увеличение размера сечения электронного пучка на объекте до долей микрометра.

2) Далее, при использовании вторичной электронной эмиссии из-за малой геометрической глубины выхода вторичных электронов размер области

пучка по ее экрану происходит синхронно и синфазно со сканированием электронного пучка по образцу. Исследование изображений в РЭМ при использовании различных сигналов позволяет при минимальных требованиях к образцу получать многообразную информацию, например, при использовании эмиссии вторичных электронов — о топографии поверхности и распределении электрических и магнитных полей, при использовании отраженных электронов — о составе объекта и, наконец, при использовании эффекта каналирования первичных электронов пучка — о кристаллической структуре объекта. Если сопрячь с камерой объекта РЭМ электронный, рентгеновский или оптический спектрометр, можно проводить спектроскопическими методами аналитические исследования состава вещества в любой желаемой микроробласти объекта, предварительно установив на нее по изображению электронный пучок¹. При такой работе «в точке» в режиме катодолюминесценции и реализуется метод локальной катодолюминесценции.

с большой плотностью вторичной электронной эмиссии, которая и определяет разрешение, совпадает с размером электронного пучка на объекте. В режиме катодолюминесценции излучение выходит с большой глубины, где первичный пучок уже претерпел сильное рассеяние, и размер области интенсивной люминесценции существенно превышает размер пучка на поверхности образца. Естественно, для очень тонких самоподдерживающихся пленок этот отрицательный фактор не играет роли.

3) В режиме катодолюминесценции ухудшение разрешения происходит также и за счет диффузии родившихся под электронным пучком электронно-дырочных пар, рекомбинация которых и приводит к возникновению светового излучения. Этот факт в материалах с большой диффузионной длиной неосновных носителей может привести к серьезной деградации разрешения. Его иногда частично можно устранить, как будет показано ниже, за счет работы РЭМ в стробоскопическом режиме или путем обработки сигнала на ЭВМ.

В результате действия всех этих факторов локальность в режиме катодолюминесценции может колебаться в широких пределах от нескольких нанометров до микрометров.

Методы локальной катодолюминесценции нашли широкое применение для исследования объектов различной природы, в том числе геологических и даже биологических. Так, в применимости к геологическим объектам методы локальной КЛ позволили выявить фазовый состав вулканического стекла ², образцов почв ³, глин ^{4, 5} и лунного реголита ⁶. Имеется большой обзор по исследованиям геологических образцов методом локальной катодолюминесценции ⁷.

Несмотря на то, что попытки использовать режим КЛ в РЭМ для исследования биологических образцов были сделаны в самом начале развития растровой электронной микроскопии ⁸, лишь в последние годы режим КЛ получил должное развитие в практике медико-биологических исследований ⁹. Дело в том, что многие биологические объекты обладают сравнительно слабой эффективностью излучения КЛ, а при попытке увеличения сигнала за счет увеличения тока электронного зонда подчас происходит разрушение нежных биологических структур. Тем не менее, следует отметить определенные преимущества метода КЛ по сравнению с традиционной флуоресцентной микроскопией: гораздо большая глубина фокуса, лучшее разрешение и возможность комбинации с исследованиями в других режимах РЭМ, например в рентгеновском микроанализе.

Существуют два способа КЛ исследований медико-биологических объектов: наблюдение собственной КЛ исследуемого объекта и исследование «окрашенного» объекта, когда объект наполняется раствором, содержащим вещество, сильно люминесцирующее при облучении электронным пучком, и проводятся исследования тех мест, в которых сосредоточилось это вещество. Первым способом, например, была исследована локализация гербицидов в листьях растений или кальцинированных участков в аорте человека, вторым — прохождение вещества по каналам корней растений.

Специфической особенностью медико-биологических объектов является то, что современные методы их препарирования (фиксация с помощью различных спиртов или четырехоксида осмия, быстрое замораживание, сушка при критической температуре в атмосфере инертного газа и др.) часто приводят к сохранению лишь поверхностной геометрии образца, но не его внутренней структуры и состава. Это обстоятельство всегда вызывало стремление исследовать биологические образцы во влажном состоянии ¹⁰. Возможность таких исследований в режиме КЛ была продемонстрирована в работе ¹¹. Объекты крепились на фотокатод ФЭУ, расположенном в камере, изолированной от откачиваемого объема микроскопа и имеющей автономную откачку для установления желаемого давления (выплоть до атмосферного). Электронный пучок попадал на образец через отверстие размером 0,5 мм, закрытое тонкой полимерной пленкой.

Как было показано выше, методом локальной КЛ в настоящее время исследуются самые различные объекты. Перечисленные классы объектов можно дополнить металлами (излучение Лилиенфельда)¹², полимерными и синтетическими тканями и волокнами¹³, ракетным топливом¹⁴, нитевидными монокристаллами¹⁵ и многим другим. В данной статье подытоживаются и обсуждаются возможности и перспективы метода локальной катодолюминесценции в растровом электронном микроскопе на примере исследования физических объектов — полупроводников и диэлектриков. Ряд предшествующих обзорных работ и библиография приведены в^{16, 17}.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Электроны пучка, попадая в объект, взаимодействуют с атомами и электронами образца и претерпевают рассеяние. Это рассеяние бывает двух типов — упругое, когда энергия электрона фактически не меняется, но направление его движения может существенно измениться, и неупругое, когда его энергия уменьшается за счет передачи ее части атомам и электронам объекта, а направление движения меняется незначительно. Реально всегда имеют место как упругие, так и неупругие взаимодействия: в элементах с низким атомным номером, однако, неупругое рассеяние более вероятно, а в элементах с высоким атомным номером более вероятно упругое рассеяние. Именно за счет неупругих взаимодействий в образце возникают вторичные явления, используемые в РЭМ для получения информации об объекте, — вторичная электронная эмиссия, катодолюминесценция и др. Несмотря на то, что при упругом взаимодействии электронов энергия объекту не передается, оно играет очень важную роль: именно за счет него происходит «расплывание» в стороны первичного пучка по мере прохода электронов в объекте и формирование так называемой области диссипации энергии и генерации того или иного сигнала. Размер этой области зависит от энергии электронов пучка, материала объекта и энергии ионизации при конкретном процессе ионизации, сигнал от которого используется в РЭМ для получения информации об объекте, и может существенно превышать размер пучка на образце. Форма этой области зависит от атомного номера материала объекта: у материалов с низким атомным номером она вытянутая, грушевидная, у материалов с высоким атомным номером она за счет сильного упругого взаимодействия более близка к усеченной сфере. Для оценки глубины проникновения электронов в объект часто используют формулу Бете, дающую зависимость потерь энергии электронами dE на участке траектории ds от параметров объекта и энергии электронов E :

$$\frac{dE}{ds} = - \frac{2\pi e^4 N_0 Z \rho}{AE} \ln \frac{1,166E}{J}, \quad (1)$$

где N_0 — число Авогадро, Z — атомный номер, A — атомный вес, ρ — плотность, J — средний ионизационный потенциал атома, e — заряд электрона. Интеграл от выражения ds/dE по энергии от начальной энергии до нуля дает среднее расстояние, проходимое электроном в твердом теле вдоль его траектории. Поскольку из-за упругих соударений реальные траектории являются ломаными линиями и сильно отличаются от прямой, вычисленная таким образом глубина проникновения будет давать завышенное значение, особенно для материалов с высоким атомным номером. Тем не менее, ее можно использовать для грубой оценки не только максимальной протяженности по глубине, но и ширины области диссипации энергии первичных электронов в РЭМ.

В полупроводниках и диэлектриках значительная часть энергии, полученной от первичных электронов пучка, идет на образование неравновесных электронно-дырочных пар. При рекомбинации этих пар энергия выделяется в виде катодолюминесценции (при излучательной рекомбинации) или в виде

фононов (при безызлучательной рекомбинации). Родившись в области диссипации энергии первичных электронов, электронно-дырочные пары будут диффундировать в соседние области объекта. Распределение неравновесных носителей в объекте можно найти из решения уравнения диффузии. При малом уровне возбуждения для полупроводников с очень малой эффективностью излучательной рекомбинации (переизлучение отсутствует) это уравнение имеет вид

$$D\nabla^2(\Delta n) - \frac{\Delta n}{\tau} + g(r) = \frac{\partial(\Delta n)}{\partial t}, \quad (2)$$

где Δn — плотность неравновесных носителей, D и τ — коэффициент диффузии и время жизни, $g(r)$ — темп генерации носителей внешним возбуждением. Для частного случая точечного источника неравновесных носителей стационарное решение уравнения (2) имеет вид

$$\Delta n = \frac{Ae^{-r/L}}{r}, \quad (3)$$

где $L = (D\tau)^{1/2}$ — диффузионная длина неосновных носителей.

В том случае, когда эффективность канала излучательной рекомбинации высока (внутренний квантовый выход близок к единице), в уравнение (2) нужно добавить член, описывающий генерацию неравновесных носителей собственным рекомбинационным излучением.

Катодолюминесцентное излучение происходит из тех частей объекта, где имеются неравновесные носители заряда ($\Delta n \neq 0$). Эффективность катодолюминесценции, т. е. доля неравновесных носителей заряда, рекомбинирующих излучательно, зависит как от природы объекта, так и от уровня возбуждения. Излучательная рекомбинация в полупроводниках и диэлектриках может происходить различными способами: при переходах зона — зона, зона — примесный уровень, при распаде свободного или связанного экситона. Безызлучательная рекомбинация также может происходить несколькими способами. При очень высоких уровнях возбуждения в ряде веществ главную роль начинает играть ударная рекомбинация (процессы Оже). При дальнейшем повышении уровня возбуждения из-за локального нагрева могут происходить необратимые изменения свойств вещества.

Обычно в люминесцентных материалах присутствуют одновременно идущие параллельно процессы как излучательной, так и безызлучательной рекомбинации. Вероятность рекомбинации равна сумме вероятностей всех типов рекомбинации:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{и}}} + \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots, \quad (4)$$

где τ — среднее время жизни неосновных носителей, $\tau_{\text{и}}$ — время жизни для излучательной рекомбинации и τ_i — время жизни для отдельных безызлучательных процессов. Интенсивность КЛ сигнала зависит от этого среднего времени жизни и определяется как излучательными, так и безызлучательными процессами. Это в какой-то мере затрудняет трактовку контраста изображения в данном режиме.

3. РАЗРЕШЕНИЕ И КОНТРАСТ ИЗОБРАЖЕНИЯ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ РЕЖИМЕ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Как было сказано ранее, разрешение в катодолюминесцентном режиме РЭМ зависит не столько от размера сечения первичного электронного пучка на объекте, сколько от размера области генерации электронно-дырочных пар с последующей их диффузией. В материалах с большим квантовым выходом размер реальной области генерации пар может существенно превышать

размеры первоначальной области генерации пар под действием электронов пучка за счет фотонного переноса¹⁸ — явления возбуждения неравновесных носителей заряда за счет переноса и переизлучения собственного рекомбинационного излучения, когда в результате акта излучение — поглощение электронно-дырочная пара «перемещается» в объекте на пролетаемое фотоном расстояние. В отсутствие явления переизлучения область генерации пар практически совпадает с областью диссипации энергии первичных электронов, и дальнейшее перемещение пар происходит за счет диффузии. При значительной диффузионной длине размер области инжектированных носителей может существенно превышать размер сечения первичного электронного пучка на объекте. Например, при размере сечения пучка в 1 мкм и диффузионной длине в 3 мкм размер этой области около 7 мкм. При средней энергии образования пары 3 эВ пучок электронов с энергией 30 кэВ и током 10^{-6} А образует около $6 \cdot 10^{16}$ пар/с в элементе объема $2 \cdot 10^{-9}$ см³. При времени жизни неосновных носителей в 10^{-9} с средняя плотность избыточных носителей составляет $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³. В материалах с большим временем жизни могут быть достигнуты более высокие плотности избыточных носителей.

Плотность распределения избыточных носителей в области их существования далеко не однородна. Естественно, разрешение будет определяться той частью этой области, где их плотность велика. КЛ излучение с участков с малой плотностью носителей из-за малого количества актов рекомбинации не может нести полезной информации об особенностях этих участков и выступает в роли фона для основного сигнала КЛ с участков с высокой плотностью носителей. На величине разрешения может также сказаться наличие в образце слоев с низкой эффективностью излучательной рекомбинации, поверхностных пленок, величина оптического коэффициента преломления вещества образца, его коэффициент поглощения света и т. п.

Фоновый сигнал от участков с низкой плотностью носителей можно исключить, а тем самым как бы ограничить геометрические размеры излучаемой области и повысить пространственное разрешение в КЛ режим. Это было сделано при импульсном облучении объекта в РЭМ ограничением времени сбора информации до величин значительно меньше времени жизни неосновных носителей. В этом случае микроскоп работал в стробоскопическом режиме, и сигнал КЛ регистрировался лишь в самом начале процесса диффузии носителей, когда стационарное их распределение еще не установилось и размер нестационарного распределения был существенно меньше размера стационарного распределения¹⁹. Естественно, указанная методика эффективна, если диффузионная длина существенно превышает размеры области генерации пар. Недостатком такого импульсного режима РЭМ является снижение полезного сигнала, происходящее одновременно с устранением фона, поэтому для получения качественного изображения нужно существенно увеличивать время накопления сигнала, т. е. время фиксирования кадра.

Повышение разрешения можно также получить с помощью обработки изображения на ЭВМ. В этом случае необходимо априори задаться моделью, которая количественно описывает закон распределения неосновных носителей в образце. Такая закономерность может быть получена из корректного решения уравнения (2). Природа повышения локальности в обоих случаях одна и та же: отсечка части сигнала, формирующего изображение. Поэтому для контроля теоретической модели целесообразно сопоставление изображений, получаемых обоими способами, так как стробоскопическая методика никак не обусловлена какими-либо априорными соображениями.

Вообще же все методы обработки сигнала позволяют выделить лишь те вариации сигнала, которые реально присутствуют в сигнале до его обработки, хотя могут быть трудно различимы. С этой точки зрения существенное увеличение времени регистрации, т. е. накопление сигнала с последующей оцифровкой (дискретизацией) градаций яркости позволит зарегистрировать сла-

бые изменения сигнала при большом уровне фона и, таким образом, будет способствовать повышению разрешения на изображении.

Контраст изображения в режиме КЛ в РЭМ определяется изменением характеристики КЛ при переходе от одной точки образца к другой, которое зависит от изменения локальных значений параметров или характеристик образца. К последним относятся все, что вызывает изменение энергетической зонной структуры и концентрации центров рекомбинации: состав, степень легирования, наличие или отсутствие определенных центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, кристаллическая структура, степень деформации, наличие структурных дефектов и температура. Изменяемыми характеристиками КЛ, каждая из которых может быть использована для отображения информации в зависимости от системы регистрации КЛ, являются: интегральная интенсивность, спектральный состав, кинетика разгорания

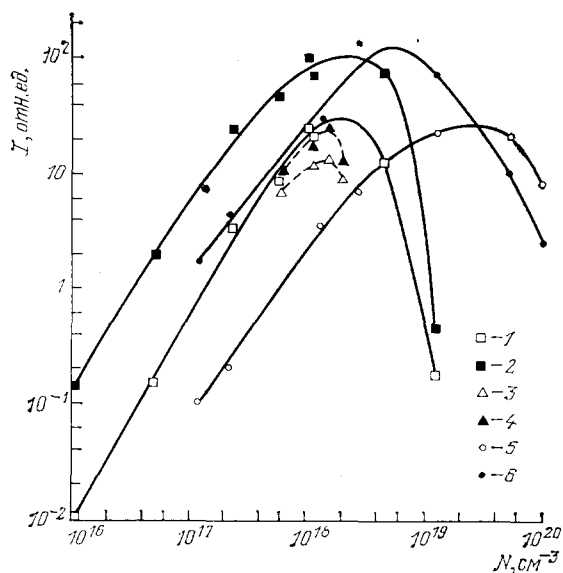


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности краевой КЛ монокристаллов GaAs (I) от концентрации легирующей примеси (N)²⁰ для n-типа: 1, 2 — Te, Se, 3, 4 — Sn; для p-типа: 5, 6 — Cd, Zn. 1, 3, 5 — соответствуют 300 К, 2, 4, 6 — 77 К

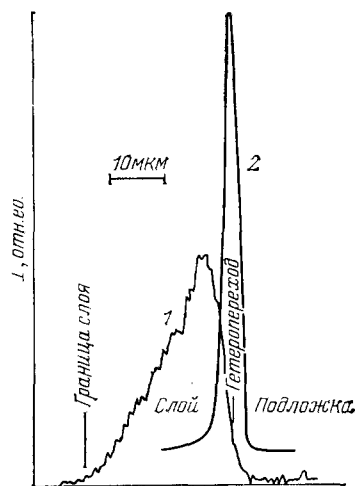


Рис. 3. Распределение интенсивности красной полосы КЛ с $h\nu_{\max} = 1,94$ эВ (1) и сигнала наведенного типа (2) по слою структуры $\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{P}$ ²⁵

или спада люминесценции при импульсном облучении и поляризации КЛ излучения. Помимо указанных причин, на локальные характеристики КЛ может влиять наличие поверхностных пленок на объекте, способных поглощать и отражать рекомбинационное излучение, а также топография поверхности образца, например, как в случае люминофоров, представляющих собой порошок из мелких хаотически ориентированных кристаллов.

На монокристаллах GaAs были экспериментально исследованы зависимости интенсивности КЛ от степени легирования²⁰ и от уровня возбуждения. При различных температурах объекта показано, что эффективность излучения КЛ максимальна лишь при определенной концентрации легирующей примеси (рис. 2). Используя эти зависимости, можно правильно объяснить контраст на КЛ изображениях. Так, на дислокациях происходит сегрегация примесей, и они на изображении в режиме КЛ могут быть как более светлыми, так и более темными по отношению к фону в зависимости от того, какой части кривой рис. 2 соответствует исходная концентрация примеси (возрастающей или спадающей ветви).

Чувствительность метода КЛ в РЭМ к наличию в объекте малых концентраций люминесцирующих примесей весьма высока по сравнению с другими способами анализа вещества (рентгеновский микроанализ, лазерный микроанализ, оже-электронная спектроскопия и др.) и составляет $10^{-7}\%$ или 10^{-18} г ²¹.

Наличие структурных дефектов, которые обычно создают глубокие энергетические уровни и проявляют себя как центры безызлучательной рекомбинации, приводит к снижению интенсивности КЛ, и этот факт, как

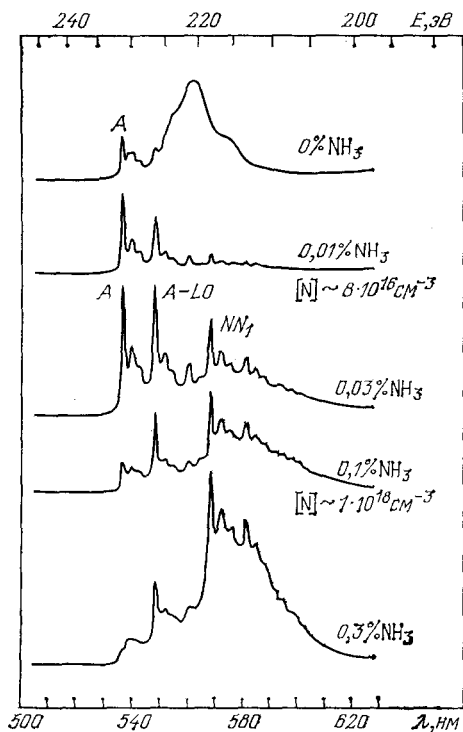


Рис. 4. Спектры КЛ слоев p-GaP: N с концентрацией носителей $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ при 80 K и различным уровне легирования азотом ²⁹

будет показано далее, используется для их визуализации. Например, в структуре AlGaAs — In_xGa_{1-x}As с ростом x росло рассогласование решеток и росла плотность темных линий (изображений дислокаций несоответствия в режиме КЛ) вблизи гетерограницы ²². Однако в ряде случаев структурные дефекты могут дать вклад в излучательную рекомбинацию. Так, в монокристаллах [MgO точечные дефекты у дислокаций, возникших при деформации, были причиной повышенной интенсивности КЛ из сжатых участков, тогда как возникшие при росте дислокации не имели вблизи себя точечных дефектов и не оказывали такого влияния на КЛ. У этих участков было также разное изменение интенсивности КЛ под облучением электронным пучком: при облучении электронами интенсивность со временем падала на деформированных участках и росла на недеформированных. Предполагается, что отличие в поведении КЛ из деформированных участков вызвано наличием там вакансий отрицательных ионов. Остальные эффекты электронного облучения вызваны изменениями примесных центров ²³.

Аналогичное увеличение интенсивности КЛ на дислокациях наблюдалось в монокристалле АИГ — Y₃Al₅O₁₂ за счет декорирования дислокаций люминесцирующими ионами и вакансиями кислорода ²⁴. В GaAlP ²⁵ в деформированной области гетерограницы за счет образовавшихся при росте структуры дефектов возникала в спектре КЛ красная полоса (рис. 3).

Все сказанное выше о влиянии структурных дефектов на КЛ показывает, как сильно модулируется КЛ их присутствием. Из этого следует, что режим КЛ в РЭМ может быть с успехом использован для контроля структурного совершенства полупроводниковых слоев с целью повышения эффективности изготавливаемых из них полупроводниковых приборов, что особенно важно для приборов с гетеропереходами ²⁶.

При снижении температуры объекта интенсивность рекомбинационного излучения резко возрастает. Это происходит из-за уменьшения доли безызлучательных переходов при охлаждении. Таким образом, переход к азотным и, особенно, гелиевым температурам дает возможность исследования люминесценции материалов с малым внутренним квантовым выходом. Температурная зависимость интенсивности КЛ была использована для определения

локальной температуры у диодов Ганна из GaAs во время их работы. Точность измерения локальной температуры составляла $\pm 4^\circ$ при пространственном разрешении ~ 1 мкм.²⁷

Спектр излучения КЛ существенным образом зависит от состава объекта. Например, изменение состава тройного твердого раствора приводит к изменению ширины запрещенной зоны E_g и смещению спектрального максимума, причем каждому составу соответствует совершенно определенное

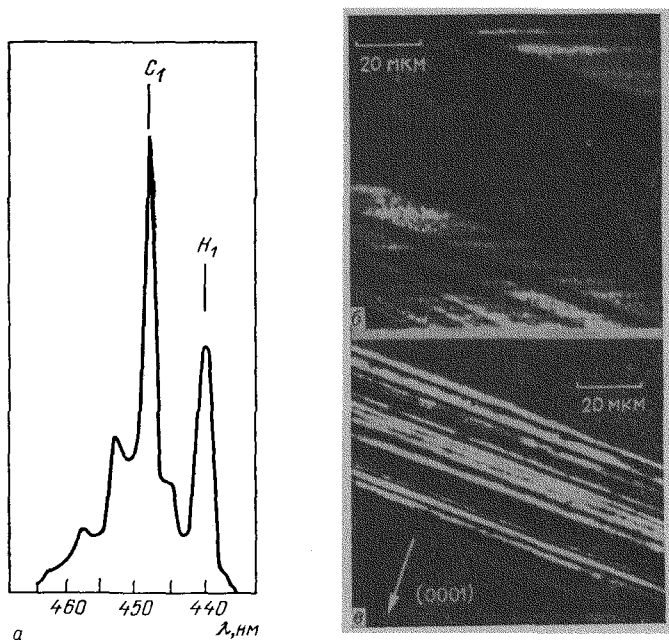


Рис. 5. Спектр КЛ от слоистой пластины ZnSe (а) и микрофотографии одного и того же участка в монохроматической КЛ с использованием пика H_1 , соответствующего рекомбинации экситона, связанного на дефектах в гексагональной фазе (б), и с использованием пика C_1 , соответствующего рекомбинации экситона, связанного на дефектах в кубической фазе (в) ($T = 77$ K)³⁰

положение максимума. Этот факт часто используется для определения состава твердого раствора по заранее снятой градуировочной кривой. Так это делалось в работе²⁸ на твердых растворах $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$.

При наличии нескольких излучательных рекомбинационных механизмов спектр КЛ может сильно зависеть от концентрации одного из активаторов, как, например, в фосфиде галлия — от концентрации азота (рис. 4)²⁹. В данном случае, помимо влияния перераспределения процесса рекомбинации по различным каналам, из-за чего меняется вклад каждого канала и соответственно интенсивность соответствующих им участков спектра, за счет эффекта самопоглощения атомами азота меняется еще и интенсивность излучения, соответствующего рекомбинации экситона, связанного на одиночном атоме азота (линия А).

Выделяя с помощью монохроматора тот или иной участок спектра, который соответствует данному механизму излучательной рекомбинации, и используя этот сигнал для построения изображения (так называемое изображение в монохроматической КЛ), можно увидеть, в каких участках объекта действует этот механизм. Так, например, используя тот факт, что излучение от гексагональной и кубической фазы ZnSe соответствует разным участкам спектра, с помощью изображений в монохроматической КЛ была проведена идентификация этих фаз (рис. 5)³⁰.

Иногда спектральные изменения КЛ по тем или иным причинам бывают столь незначительными, что определить их по самим спектрам не удается. В другом случае области образца, испускающие КЛ различного спектрального состава, бывают случайно распределенными по образцу и неразличимы ни в интегральной КЛ, ни в других режимах РЭМ. В этих случаях полезно использовать аналог обычной флюоресцентной световой микроскопии — режим цветной КЛ в РЭМ, регистрируя непосредственное цветное КЛ изображение в естественном цвете на экране цветного кинескопа. Из-за повышенной чувствительности газа к цвету на цветном изображении можно различать ничтожно малые изменения в спектре КЛ. Этот метод можно использовать и для фазового анализа. Так, четкая дифференциация по цвету шеелита (голубой) и молибдошеелита (желтый) позволила разделить эти фазы и провести исследования зональности и замещения горной породы молибдошеелита³¹. В режиме цветной КЛ был исследован механизм образования лунки при воздействии сосредоточенной нагрузки на MgO ³². На цветных изображениях фиксировалось появление области с другим цветом свечения вблизи места воздействия, когда в обычном режиме КЛ никаких изменений в картине не наблюдалось. Высокая чувствительность человеческого глаза к изменению цветности может быть использована также для повышения информативности любого изображения путем цветокодирования³³.

Динамика изменения спектров с температурой была прослежена на образцах лунного грунта⁶ и структуры с $p-n$ -переходом из фосфида галлия³⁴. Для точного измерения температуры под пучком можно использовать известные температурные зависимости пиков краевого излучения и рекомбинации экситона. В непрямозонных структурах при наличии нескольких механизмов рекомбинации с изменением температуры может измениться сам механизм рекомбинации, и такой метод измерения температуры не годится. Это, например, имело место в GaP , когда из-за изменения механизма рекомбинации не происходило заметного сдвига максимума КЛ излучения из p -области³⁴.

Кинетические особенности КЛ исследуются при импульсном режиме работы микроскопа. В этом режиме можно изучать кинетику возгорания и затухания КЛ и наблюдать, используя принцип стробоскопии, картины распределения КЛ по объекту в различные фазы динамического процесса. В последнем случае это позволяет регистрировать неоднородность протекания кинетических процессов в различных участках образца, в частности, процессы заполнения ловушек³⁵. Таким образом были исследованы времена релаксации КЛ в GaP ³⁶, в активированных Mn^{2+} люминофорах³⁷; в монокристаллах кварца была визуализирована бегущая акустическая волна³⁸. Вопрос об измерении времени жизни носителей в полупроводнике по спаду сигнала КЛ при импульсном возбуждении был подробно исследован в³⁹, где было показано, как влияет на спад КЛ поверхностная рекомбинация, самопоглощение излучения и конечные размеры объекта. Теоретические расчеты с использованием упрощенной модели функции генерации носителей показали, что в определенных условиях по временной зависимости спада КЛ при импульсном возбуждении можно определять истинное время жизни носителей и скорость поверхностной рекомбинации. В работе⁴⁰ был предложен метод получения карт распределения локальных времен жизни по образцу, который в⁴¹ был модифицирован с применением цветокодирования. Использование цветной катодолюминесценции позволило наглядно увидеть локальную кинетику спектрального состава КЛ на всем образце. Такие наблюдения были проведены на образцах молибдошеелитов и полупроводниковых монокристаллах⁴²⁻⁴⁶. Естественно, в стробоскопическом режиме, пропуская КЛ излучение через монохроматор, можно регистрировать и динамические спектры КЛ в разные фазы процесса релаксации люминесценции^{45, 46}; но использование цветной КЛ несет с собой не только большую наглядность, но и более высокую чувствительность к незначительным изме-

нениям спектрального состава, хотя информация практически носит качественный характер. В режиме стробоскопии различие в кинетике фаз объекта может быть использовано для визуализации этих фаз, даже когда их излучение имеет очень близкий спектральный состав. Так, РЭМ был применен для решения структурных задач по выявлению включений различных фаз в объеме гетерогенных кристаллов и для изучения процессов миграции энергии в двухактиваторных кристаллофосфорах ^{42, 45, 46}. На рис. 6 приведены две фотографии образцов молибдошеелита: при непрерывном облучении

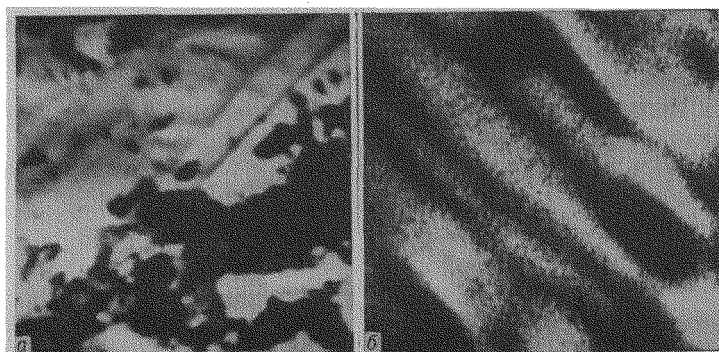


Рис. 6. Микрофотографии молибдошеелита в режиме КЛ при непрерывном (слева) и импульсном (справа) облучении (увеличение на правом рисунке в 4 раза больше)

электронами (слева) и при импульсном (справа). Поскольку время разгорания шеелита в два раза меньше, чем у повеллита, имеется возможность с высоким разрешением наблюдать процесс распада молибдошеелита с выделением фазы повеллита. Следует отметить, что предложенный способ может рассматриваться как искусственное ограничение области высвечивания, дающий улучшение пространственного разрешения сплошного объекта. Кроме того, «ожидание», пока люминесцентное послесвечение затухает, становится полезным фактором при наблюдении диэлектриков (сцинтилляторы, биологические объекты, минералы и др.), подвергающихся зарядке под электронным облучением. Тогда, благодаря паузе между моментами облучения электронным зондом, заряд от пучка электронов успевает стечь.

Регистрация излучения лишь в начальной фазе его разгорания позволяет для веществ с достаточно большим квантовым выходом КЛ фиксировать с высоким пространственным разрешением и локальные спектры КЛ.

Кинетика КЛ так же, как интенсивность и спектральный состав КЛ, зависит не только от состава объекта и наличия тех или иных центров рекомбинации, но и от условий эксперимента, в частности, от температуры. В ⁴⁷ этот факт был использован для измерения температуры. Для этого для образцов ZnSe строилась градуировочная кривая зависимости скорости разгорания КЛ как функции температуры объекта, которая позволяла затем измерять на таком образце локальную температуру, естественно, при условии его достаточной однородности.

Первые попытки измерения степени поляризации КЛ излучения при локальном облучении электронным пучком сделаны в работах ⁴⁸⁻⁵⁰. Исследовались кристаллы природных виллемита, активированного Mn^{2+} ⁴⁸, сфалерита и молибдошеелита, а также искусственно полученные титанат бария и KDP ⁴⁹, и природный и синтетический алмаз ⁵⁰. Контраст изображений зависит от ориентации светового вектора излучения. КЛ излучение регистрировалось двумя ФЭУ, перед которыми были помещены два поляризационных светофильтра со взаимно перпендикулярными направлениями ориентации пропускания излучения ⁴⁹. Сигналы с ФЭУ усиливались и пода-

вались поочередно на видеоконтрольное устройство микроскопа, что позволяло получать КЛ изображения для двух различных ориентаций светового вектора, сопоставлять их, проводить измерения степени поляризации, выделять то или иное направление поляризации, а, применяя цветное кодирование, получать изображения, несущие информацию о распределении поляризации КЛ излучения по объекту.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первые работы по локальной катодолюминесценции выполнялись в рентгеновских микроанализаторах. Для сбора и вывода КЛ излучения использовался световой микроскоп, смонтированный в камеру объекта (рис. 7, а). Регистрация проводилась с помощью ФЭУ: либо непосредственно на выходе светового микроскопа (интегральная КЛ), либо после прохода излучения через монохроматор (спектральная КЛ). Если, кроме зеркал, использовались

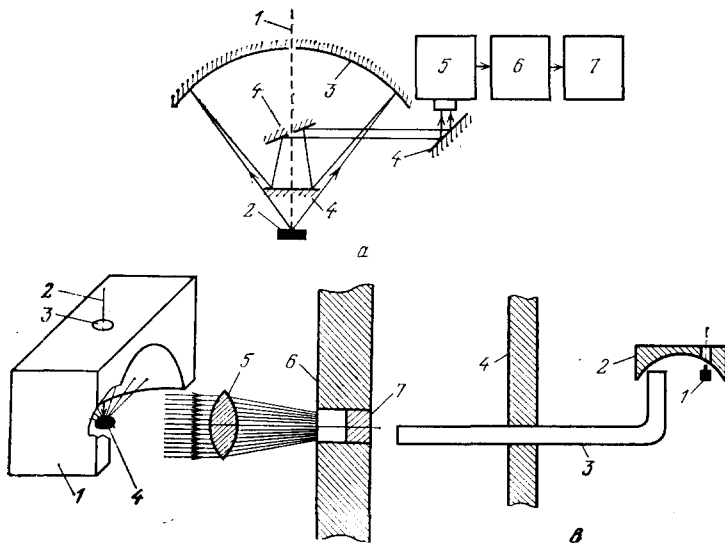


Рис. 7. Устройство сбора и вывода КЛ излучения.

а — С использованием светового микроскопа; 1 — электронный зонд, 2 — объект, 3 — сферическое зеркало, 4 — плоское зеркало, 5 — ФЭУ, 6 — усилитель, 7 — регистрирующее устройство^{51, 52}. б — С использованием параболического зеркала; 1 — параболоид, 2 — электронный зонд, 3 — отверстие для прохода электронов, 4 — объект, 5 — линза, 6 — стенка камеры объектов, 7 — выходное окно⁵³. в — С использованием эллиптического зеркала; 1 — объект, 2 — эллипсоид, 3 — световод, 4 — стенка камеры объектов⁵⁴.

призмы и линзы светового микроскопа⁵¹, то это ограничивало спектральный диапазон пропускаемого излучения видимой областью спектра. Интегральную КЛ можно регистрировать, устанавливая световод, подсоединенный к ФЭУ, или просто сами фотоприемники в непосредственной близости к объекту. В^{52, 53} таким образом были установлены твердотельные фотоприемники из Ge и PbS, и зарегистрировано КЛ излучение из объектов с низкой эффективностью КЛ — GdTe и Si. Фотоприемники можно располагать и под образом, если он достаточно тонкий. В этом случае реализуется метод КЛ «на просвет», что позволяет наблюдать структурные дефекты в толще материала⁵⁴. Другим способом вывода излучения КЛ из камеры объекта является использование параболического зеркала и фокусирующей линзы⁵⁵ (рис. 7, б). Эффективность сбора КЛ излучения такой системы достигала 95%. Системы, использующие зеркало и линзы, являются сложными в юстировке. Однако в отличие от систем с гибким световодом (например, эллиптическое зеркало, в фокусах которого размещены объект и торец выводящего излучение све-

товода (рис. 7, в) ¹²) они позволяют оптимальным образом завести излучение в щель монохроматора, используя полностью его угловую апертуру.

Регистрация спектра при использовании монохроматоров происходит последовательно по спектральному диапазону. Применение оптических многоканальных анализаторов (ОМА) позволило перейти от последовательного накопления информации к одновременному по всему спектральному диапазону или по всем временным интервалам импульса релаксации КЛ. В обоих случаях дисперсия излучения по спектру или по времени трансформировалась в пространственную дисперсию (в первом случае с помощью монохроматора с удаленной щелью на выходе, во-втором — с помощью стрейк-камеры); далее эта пространственная картина одновременно считывалась ОМА и накапливалась в различных каналах многоканального анализатора

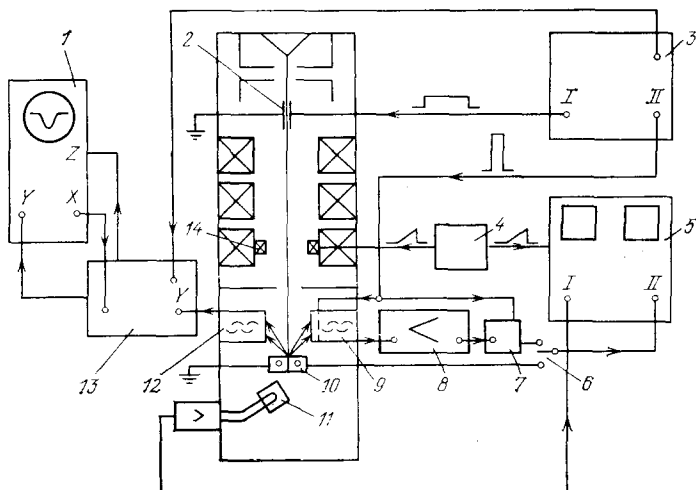


Рис. 8. Блок-схема стробоскопического РЭМ для изучения временных процессов КЛ.

1 — осциллограф, 2 — отклоняющие пластины в колонне РЭМ, 3 — генератор импульсов, 4 — блок разверток, 5 — видеоконтрольное устройство, 6 — переключатель режимов, 7 — синхроселектор, 8 — резонансный усилитель, 9 — ФЭУ с затвором для стробирования, 10 — объект, 11 — коллектор вторичных электронов, 12 — малоинерционный ФЭУ, 13 — стробоскопическая приставка

одновременно ^{56, 57}. Это позволяет существенно сократить время регистрации информации и исключить влияние нестабильностей режима работы установки, которое может быть значительным при длительном времени последовательной регистрации.

Следует отдельно отметить применение в РЭМ новой методики регистрации спектров с улучшенным отношением сигнал/шум, что особенно важно при регистрации спектров в инфракрасной области ⁵⁸. Авторы использовали фурье-спектроскопию. Они регистрировали интерферограмму КЛ излучения, из которой получали оптический спектр фурье-преобразованием. Помимо этого, установка была специально разработана для КЛ исследований. Ее отличительными особенностями являются: 1) горизонтальное расположение колонны для лучшего сопряжения с оптическими приборами, оптическая ось которых обычно расположена горизонтально; 2) возможность получения тока пучка в 40 мкА при пятне 0,5—4 мкм. В этой установке были исследованы процессы релаксации КЛ в кремнии.

Описанный выше стробоскопический режим РЭМ для регистрации кинетики КЛ был реализован на установке, блок-схема которой показана на рис. 8. В этом случае электронный пучок модулировался с помощью электронного затвора, состоящего из пары отклоняющих пластин и диафрагмы, а импульсная КЛ регистрировалась двумя способами. В первом случае для получения стробоскопических изображений последовательного затухания

излучения по образцу, сигнал со стробируемого ФЭУ после синхронного детектирования поступал в видеоконтрольное устройство микроскопа. Открывание ФЭУ, а следовательно, и регистрация, производилось импульсами со второго канала того же самого генератора, но задержанными относительно первого. В результате получались изображения отдельных фаз затухания люминесценции спустя некоторое регулируемое время после облучения электронным пучком. Для получения количественных характеристик излучение регистрировалось с помощью другого ФЭУ, форма сигнала с которого наблюдалась с помощью стробоскопического осциллографа.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

5.1. Соединение A^3B^5 и тройные соединения на их основе

GaAs. На монокристаллах арсенида галлия, легированного теллуром, было выполнено первое подробное исследование люминесцентных полупроводниковых материалов в РЭМ⁵⁹. Это прямозонный материал с высоким квантовым выходом. Спектр излучения его лежит в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн от 0,7 до 1,2 мкм. На изображениях в режиме КЛ наблюдались черно-белые полосы, которые были связаны с изменениями концентрации Те в образце, получающимися при его выращивании.

Более детальное исследование неоднородностей GaAs было выполнено в приборах с приставками для спектрального анализа люминесценции. В работе⁶⁰ была разработана методика определения концентрации легирующей примеси донорного Те в арсениде галлия. С этой целью использовались зависимость положения пика излучения КЛ от концентрации электронов. Точность определения концентрации составляла 15%. Вблизи р — n-перехода, где материал компенсирован, этим методом пользоваться нельзя. Но, как было показано позже⁶¹, в этом случае можно снять калибровочные кривые и по ним определять концентрацию акцептора.

Следует заметить, что надежное отличие слоистой примесной неоднородности от скопления примеси на дислокациях возможно лишь на образцах с малой плотностью дислокаций ($N_{\text{дискл}} < 10^4 \text{ см}^{-2}$)⁶². В некоторых случаях неравномерность распределения легирующей примеси вызывается дислокациями в образце^{63, 64}. При изгибании кристалла GaAs:Te непосредственно в РЭМ наблюдалось снижение излучения КЛ из сильно деформированных областей. После кратковременного нагрева (700 °С, 15 мин) интенсивность КЛ возрастала, приближаясь к интенсивности КЛ от недеформированных участков, что было связано с отжигом дислокаций и перераспределением легирующих примесей⁶⁵. В ряде случаев вблизи дислокаций было обнаружено появление в спектре КЛ дополнительного пика, контраст же на

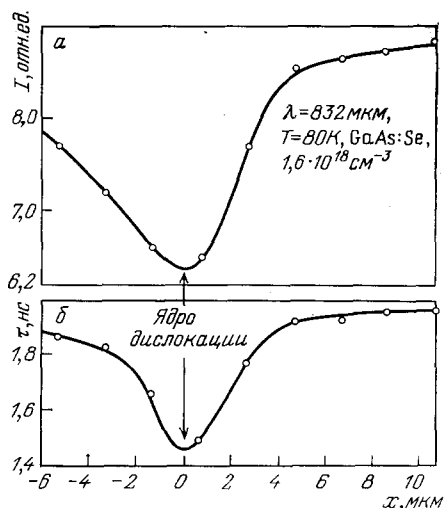


Рис. 9. Изменение интенсивности КЛ I (а) и времени релаксации КЛ τ (б) вблизи дислокации в GaAs : Se в зависимости от положения зонда относительно ядра дислокации (x)

Следует заметить, что надежное отличие слоистой примесной неоднородности от скопления примеси на дислокациях возможно лишь на образцах с малой плотностью дислокаций ($N_{\text{дискл}} < 10^4 \text{ см}^{-2}$)⁶². В некоторых случаях неравномерность распределения легирующей примеси вызывается дислокациями в образце^{63, 64}. При изгибании кристалла GaAs:Te непосредственно в РЭМ наблюдалось снижение излучения КЛ из сильно деформированных областей. После кратковременного нагрева (700 °С, 15 мин) интенсивность КЛ возрастала, приближаясь к интенсивности КЛ от недеформированных участков, что было связано с отжигом дислокаций и перераспределением легирующих примесей⁶⁵. В ряде случаев вблизи дислокаций было обнаружено появление в спектре КЛ дополнительного пика, контраст же на

дислокациях объяснялся наличием точечных дефектов (вакансий галлия) и их активным взаимодействием с теллуром^{66, 67}.

В GaAs:Se в режиме КЛ наблюдалось изменение знака контраста изображения дислокаций при изменении тока зонда⁶⁴. Была измерена относительная интенсивность КЛ, а по ней и концентрация Se вблизи дислокации, которая была минимальна в центре дислокации (рис. 9, а). Там же было минимальным также и время релаксации сигнала КЛ при импульсном возбуждении (рис. 9, б). Подробные исследования показали, что селен и кремний во много раз меньше взаимодействуют с дислокациями, чем теллур⁶⁸.

При исследовании диодов из GaAs в режиме КЛ был обнаружен контраст от р — n-перехода, положение которого фиксировалось по максимуму сигнала тока, индуцированного электронным зондом (наведенного тока). Подробный анализ изображений р — n-перехода проведен в^{64, 69-71}.

Метод КЛ в РЭМ впервые был использован для определения значений важных параметров полупроводника — диффузионной длины неосновных носителей, скорости поверхностной рекомбинации и толщины «мертвого» слоя на поверхности полупроводника на образцах GaAs^{72, 73}. По сравнению с методом наведенного тока большим преимуществом использования метода КЛ для этого является отсутствие необходимости электрического подсоединения к образцу и наличия в нем р — n-перехода или барьера Шоттки. Указанные величины находились из сравнения теоретических и экспериментальных зависимостей интенсивности КЛ от ускоряющего напряжения. При вычислении теоретической зависимости функция генерации электронно-дырочных пар по глубине аппроксимировалась гауссовой кривой, причем в⁷³ была учтена возможная нелинейность зависимости интенсивности КЛ от тока зонда, природа которой была не вполне ясной. Точность метода была невысока, хотя бы потому, что не учитывалось поглощение КЛ в образце. Несколько видоизмененный способ определения диффузионной длины по использованию излучения КЛ был предложен в⁷⁴. Учет самопоглощения КЛ излучения при его выходе из образца позволил более точно определить параметры полупроводника и объяснить сдвиг спектрального максимума в сторону более низких энергий⁷⁵. Самопоглощение излучения в объекте, как было показано в⁷⁶, может существенно ограничить глубину, с которой получается информация в режиме КЛ, и при больших значениях коэффициента поглощения это всегда нужно принимать во внимание.

Ga_{1-x}Al_xAs. При исследовании этих твердых растворов одной из важнейших задач являлось определение спектральной зависимости излучения от химического состава и нахождение области перехода из непрямого полупроводника в прямой, так как именно соединения с прямыми переходами обладают наибольшей эффективностью⁷⁷⁻⁷⁹. Были также измерены временные, спектральные и температурные параметры излучения из Ga_{1-x}Al_xAs светодиодов. Введение в GaAlAs структурных дефектов, возникающих под действием нейтронного облучения, приводило к селективному гашению полосы, связанной с рекомбинацией через уровень легирующего цинка. Это проявлялось в падении люминесценции и сдвиге максимума в спектре в сторону высоких энергий. При этом отжиг образцов не приводил к каким-либо изменениям⁸⁰.

GaP. Большое количество работ было посвящено исследованию эпитаксиальных слоев и р — n-структур из фосфида галлия в связи с широким использованием этого материала для изготовления светодиодов красного, зеленого и желтого свечения. Последнее вызвало исследование возможностей прогнозирования эффективности будущих светодиодов в электролюминесценции по данным локальной КЛ в РЭМ. Так, при исследовании красных светодиодов GaP:Zn, O^{69, 71, 81, 82} была выявлена корреляция между расстоянием от р — n-перехода до области спада КЛ (рис. 10; для этих образцов

«провал» интегральной КЛ в области $p-n$ -перехода отсутствовал) и эффективностью работы диодов в режиме электролюминесценции⁷¹, и проанализировано влияние термообработок исходных структур⁸². В работе⁸³ по методике, изложенной в работе⁷³, были построены номограммы, по которым было показано, что в режиме несфокусированного пучка, когда отсутствует насыщение центров рекомбинации, можно измерять в GaP: Zn, O диффузионную длину неосновных носителей.

Легирование фосфида галлия изoeлектронной примесью азота используется для получения светодиодов зеленого свечения. В оптически-активном состоянии атомы азота, замещающие атомы фосфора, образуют ловушки, захватывающие электрон и дырку с образованием экситона, рекомбинация которого приводит к появлению в спектрах от GaP: N линий A и NN (экситон связан соответственно на одиночном атоме азота и на ближайших парах

атомов азота), сопровождаемых фоновыми повторениями, из которых наиболее сильно выражен фоновый A — LO. Эти линии хорошо разрешаются при низкой температуре (см. рис. 4), и по отношению линий NN и A можно оценивать концентрацию азота²⁹. Однако этот метод имеет значительную погрешность, связанную с тем, что излучение линии A испытывает самопоглощение при проходе через толщину GaP: N. Этот факт был использован⁸⁴ для определения локальной концентрации азота по степени самопоглощения линии A путем восстановления ее истинной интенсивности по линии A — LO и A — 2LO (соотношение интенсивностей всех трех линий подчиняется закону Пуассона).

Рис. 10. Схематическое представление наложенных друг на друга распределений вдоль линии сканирования сигналов наведенного тока (НТ) и интегральной катодолуминесценции (КЛ) для GaP-светодиода, демонстрирующее сдвиг между максимумом кривой НТ (местоположение $p-n$ -перехода) и кривой КЛ по полувысоте⁷¹.

Большому сдвигу соответствует малая эффективность светодиода

при легировании азотом не только n -, но и p -области. В p -области при низких температурах существен вклад от рекомбинации на донорно-акцепторных парах Zn — Te, переходящей с ростом температуры в рекомбинацию дырка — донор. Если в p -области присутствует еще и азот, то азотные линии располагаются на пьедесталах из указанных полос³⁴. Наличие для GaP различных активаторов для получения красного и зеленого свечения позволило создать из GaP светодиоды желтого и оранжевого свечения путем одновременного возбуждения люминесценции в красной и зеленой полосах спектра. Использование метода локальной КЛ позволило определить распределение механизмов излучательной рекомбинации по сколу таких $p-n$ -структур со сложным легированием p -GaP: (Zn, O, N) — n -GaP: (Te, N)⁸⁵. Было обнаружено взаимное влияние друг на друга различных рекомбинационных механизмов в одной и той же области. Это видно из рис. 11, где показано распределение интенсивности излучения зеленой (I_1) и красной (I_2) полос поперек скола $p-n$ -структуры при увеличении концентрации кислорода. Видно, как по мере увеличения красной полосы происходит падение интенсивности зеленой. Максимум красной полосы в эффективных желтых и оранжевых структурах смещен ближе к $p-n$ -переходу, а в наиболее эффективных структурах красная полоса наблюдалась и в n -области, что сопровождалось падением интенсивности зеленой полосы в n -области.

Наличие большого числа каналов излучательной рекомбинации, конкурирующих между собой и с каналом безызлучательной рекомбинации,

было причиной сложного изменения спектров КЛ (особенно для структур желтого свечения), вызванного нейтронным облучением⁸⁶, которые можно было трактовать как «избирательное» гашение полос, тогда как в действительности за счет внесения большого числа безызлучательных центров это было проявлением изменения эффективного уровня возбуждения.

Целый ряд работ посвящен исследованию КЛ с дислокациями в GaP^{87,88} или областей, непосредственно прилегающих к дислокациям. Сопоставление КЛ микрофотографии с микрофотографиями с утоньшенных образцов в просвечивающем электронном микроскопе непосредственно подтвердило соответствие темных точек на КЛ изображениях местам выхода дислокаций на

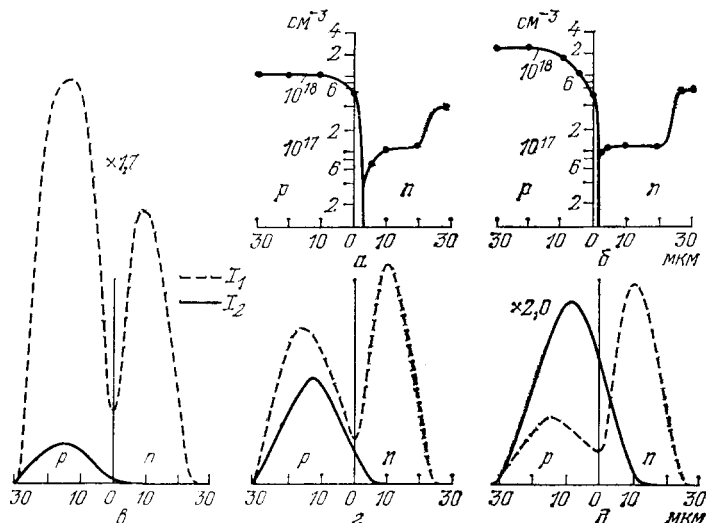


Рис. 11. Характерные зависимости концентрации носителей от расстояния на сколе эффективных желтой (а) и оранжевой (б) светодиодных GaP-структур и распределение интенсивности монохроматической КЛ в зеленой (I_1) и красной (I_2) полосах по сколу структуры при постепенном увеличении степени легирования р-области кислородом для $T = 300$ K, $U = 30$ кВ, $I_3 = 2 \cdot 10^{-7}$ А ($\sigma - \delta$)⁸⁵

поверхность кристалла. При этом разного типа дислокации — винтовые, краевые — давали на КЛ изображениях темные пятна одинакового размера и интенсивности⁸⁹. Размер темных пятен на КЛ изображениях, вообще говоря, зависит от разных факторов — размера области генерации пар, диффузионной длины неосновных носителей, диаметра электронного зонда и др. Наименьший размер изображения дислокаций в GaP в режиме КЛ составлял около 1 мкм⁹⁰ при 15 кВ и был ограничен практически размером диффузионной длины. В большинстве работ по исследованию дефектов в режиме КЛ для сопоставления приводились также изображения в режиме наведенного тока, при этом наблюдались не только структурные дефекты, но и неоднородности легирования⁹¹. Наблюдения дислокаций и оценка их плотности в указанных режимах возможны вплоть до плотностей дислокаций $\sim 10^{-7}$ см⁻², что позволяет исследовать как дислокации, образовавшиеся при выращивании слоев, так и созданные при деформации⁹².

Высокая локальность методов КЛ и наведенного тока в РЭМ позволила провести исследования на отдельных дислокациях⁹³⁻⁹⁵. Были измерены спектры КЛ и время жизни неосновных носителей τ в GaP на дислокациях и в стороне от дислокаций. Спектры КЛ отличались незначительно, в то время как τ на дислокациях⁹⁶ уменьшалось на 30—50%. Дислокации вели себя как эффективные центры безызлучательной рекомбинации, за счет чего на них существенно падала интенсивность интегральной КЛ, что проявлялось тем сильнее, чем больше была концентрация легирующей примеси. Этот

факт служил непосредственным подтверждением роли сегрегации примесей на дислокациях. Эффективность дислокаций как центров безызлучательной рекомбинации в слабо легированных образцах или в образцах, где дислокации были созданы деформацией, была значительно ниже, и она определялась уже не сегрегацией примесей, а собственной структурой дислокации. Вообще говоря, вблизи дислокации происходит плавное изменение времени жизни τ и сегрегации примеси, однако определение пространственного распределения этих величин связано с использованием конкретных моделей и расчетами на ЭВМ⁹⁷.

В GaP, легированном Te или S, при концентрации носителей $\sim (2-7) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ наблюдалось образование дефектов недислокационного происхождения (по-видимому, выделений второй фазы), которые действовали как эффективные центры безызлучательной рекомбинации. Они появлялись при достаточно высокой концентрации Te или S и сопровождалась появлением из поверхности кристалла фона мелких ямок, плотность которых росла с ростом концентрации Te и S. Области скопления этих мелких ямок имели резко

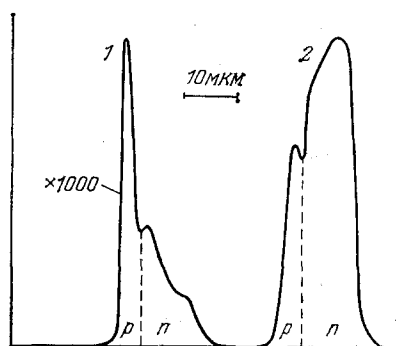


Рис. 12. Распределение интегральной КЛ поперек р — п-структуры из GaP при малом (1) и большом (2) уровнях возбуждения¹⁰⁸

пониженную излучательную рекомбинацию. В нелегированных кристаллах GaP этих ямок на поверхности не было, что показывает, что эти дефекты связаны с присутствием легирующей примеси и ее поведением в процессе роста⁹⁸. Изучение эффективности структурных дефектов, в частности, дислокаций, важно с точки зрения исследования процессов деградации оптоэлектронных устройств⁹⁹⁻¹⁰¹ и выявления оптимальных методов термообработок с целью повышения эффективности светоизлучающих структур GaP : N¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Распределение интегральной КЛ поперек р — п-структуры существенным образом зависит от технологии изготовления структур и уровня воз-

буждения. При малом уровне возбуждения излучение из р-области превышает излучение из п-области^{105, 106}, что долгое время связывали с большей эффективностью р-области и необходимостью осуществлять преимущественную инжекцию носителей в р-область. При больших уровнях возбуждения ситуация изменяется на обратную¹⁰⁸ (рис. 12). Вообще в зеленых GaP р — п-структурах в области р — п-перехода всегда наблюдается провал в интегральной КЛ из-за растягивания носителей полем р — п-перехода, которое можно уменьшить приложением к нему положительного смещения¹⁰⁷. При этом наблюдался еще один минимум интегральной КЛ в п-области вблизи р — п-перехода, который нельзя было подавить прямым смещением р — п-перехода. Он являлся следствием эффективной безызлучательной рекомбинации вблизи р — п-перехода, из-за чего эффективность исследованного светодиода в режиме электролюминесценции была незначительной.

Более тщательное рассмотрение температурных зависимостей локальных спектров КЛ из р- и п-областей GaP р — п-структур, зависимости интенсивности отдельных спектральных линий от уровня возбуждения, а также локальный КЛ анализ областей с разной концентрацией центров безызлучательной рекомбинации на поверхности слоев¹⁰⁸ позволили обнаружить некоторые особенности, на которые ранее не обращали внимание. Оказалось, что под узкими азотными линиями в спектрах всегда имеются широкие полосы, интенсивность которых растет с ростом концентрации азота. Интенсивность этих полос сравнима с интенсивностью азотных линий, в большей степени они проявляются в спектрах из р-области, при малых

уровнях возбуждения их интенсивность может существенно превысить интенсивность азотных линий (рис. 13). Интересен и тот факт, что эти полосы имеются лишь в спектрах из областей, легированных азотом, и отсутствуют в спектрах из нелегированных азотом областей, а также то, что их структура повторяет структуру азотных линий. Все это указывает на связь рекомбинации, ответственной за эти полосы, с введенным азотом. Более детальное

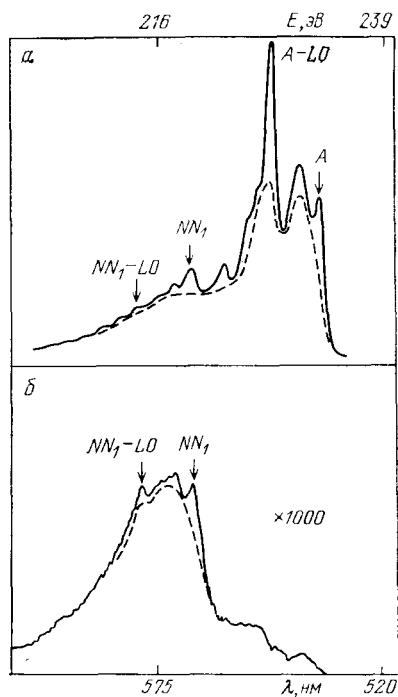


Рис. 13. Спектры КЛ из p-GaP при 114 К при большом (а) и малом (б) уровнях возбуждения. фоновый сигнал от широких полос показан штриховой линией ¹⁰⁶

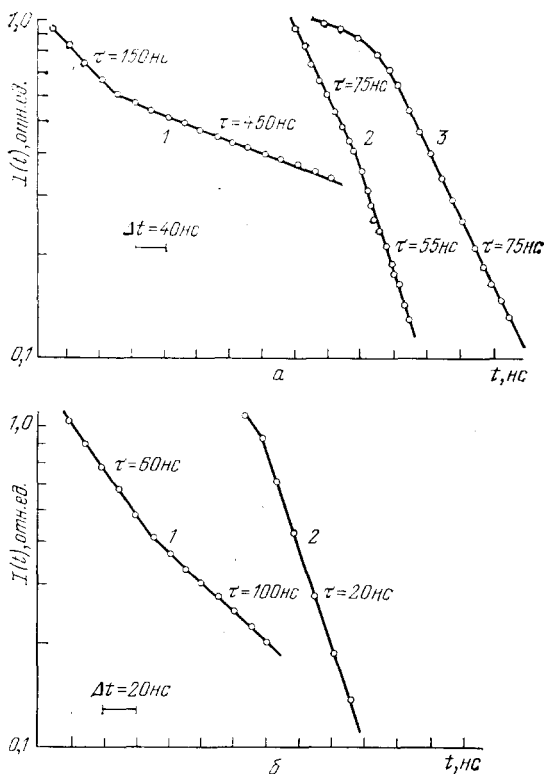


Рис. 14. Представленный в логарифмическом масштабе спад относительной интенсивности интегральной КЛ $I(t)$ для жидкофазных образцов n-GaP разных серий при различных температурах и токах зонда ¹⁰⁹.

а: 1 — $T = 110$ К, $I_3 = 30$ нА; 2 — $T = 300$ К, $I_3 = 100$ нА; 3 — $T = 300$ К, $I_3 = 800$ нА. б: 1 — $T = 110$ К, $I_3 = 10$ нА; 2 — $T = 110$ К, $I_3 = 100$ нА

исследование зависимости этой рекомбинации от термообработок при различной исходной концентрации азота позволило предложить модель рекомбинационного центра — атом азота на месте галлия, связанный с атомом оптически активного азота на месте фосфора ¹⁰⁸. Без этой связи азот на месте галлия проявляет себя как эффективный безызлучательный центр. На это указывает и поведение кинетики интегральной КЛ в n-GaP : N при изменении уровня возбуждения и температуры (рис. 14) ¹⁰⁹.

При 300 К и при высоком уровне возбуждения характерно наличие четко выраженных изломов на кривых спада относительной интенсивности КЛ $I(t)$ в логарифмическом масштабе, когда τ изменяется от большого значения к меньшему. Увеличение уровня возбуждения приводит к тому, что участок с большим τ становится преобладающим, а участок с меньшим τ исчезает (см. рис. 14, а). Напротив, при малом уровне возбуждения наблюдается экспоненциальный спад с τ , соответствующим τ_{\min} на кривых с изломом. Такой характер кинетики может быть объяснен рекомбинацией через

безызлучательный многозарядный центр, зарядовое состояние которого меняется в процессе релаксации за счет изменения концентрации свободных носителей. При 110 К на ряде образцов при малом уровне возбуждения проявлялось влияние центров прилипания, что приводило к появлению длинных «хвостов» на кривых спада и изломов с переходом от меньших τ к большим (см. рис. 14, б).

Следует отметить, что в одной из первых работ по исследованию кинетики локальной КЛ в РЭМ¹¹⁰ наблюдалось наличие изломов при релаксации КЛ, но объяснения этому дано не было.

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Первые работы по исследованию в РЭМ твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ были связаны с изучением поведения интенсивности КЛ и спектрального положения максимума от состава, который контролировался по данным рентгеновского микроанализа¹¹¹. Зависимость спектров КЛ от уровня возбуждения для составов, близких к GaP ($x = 0,96$), аналогична наблюдаемой для GaP^{106, 112}: при малом уровне возбуждения широкие полосы пьедесталов под азотными линиями преобладают, и излучение из р-области существенно больше, чем из п-области. При меньших x ($x = 0,86$), где при 114 К азотные линии не разрешаются, со снижением уровня возбуждения растет длинноволновая часть спектра¹¹². Температурная зависимость интегральной КЛ не прямых составов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, слабо легированных азотом, была исследована в¹¹³, где было подтверждено, что в диапазоне температур $350 \geq T \geq 150$ К температурная зависимость определяется термическим выбросом электронов и дырок и распадом экситонов, связанных на изолированных атомах азота.

Исследование неоднородного распределения излучательных характеристик по толщине эпитаксиального слоя $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ показало сильное влияние колебаний температуры и изменения условий роста на эффективность локальной КЛ по толщине слоя¹¹⁴. Сильное влияние оказывал также характер охлаждения структур после роста, поскольку остаточные упругие напряжения вызывали появление структурных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Была обнаружена¹¹⁵ существенная роль дислокаций, лежащих в плоскости (100), перпендикулярной оси роста слоя, которые приводили к значительно большему снижению КЛ, чем наклонные дислокации в р- и п-слоях $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$.

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$. КЛ исследования в РЭМ кристаллов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ было проведено в^{116, 117} для выявления дефектов роста и областей с разной интенсивностью излучения. Небольшое смещение пика люминесценции на границе зерен было объяснено остаточными напряжениями.

$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$. Твердый раствор $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ имеет несколько большую ширину запрещенной зоны, чем GaP. Интенсивность КЛ слоя п- $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$: Те падает с увеличением содержания алюминия из-за увеличения плотности дислокаций, ответственных за канал безызлучательной рекомбинации. При 300 К в спектре преобладает краевое излучение в зеленой области спектра, соответствующее рекомбинации свободного экситона с испусканием и поглощением LA-фонона. При 110 К при $x \geq 0,1$ в спектрах доминирует полоса 1,94 эВ в красной области спектра, положение максимума которой почти не зависит от состава, температуры и уровня возбуждения. Интенсивность этой полосы возрастает к гетерогранице (см. рис. 3), а также растет при увеличении содержания алюминия (рис. 15). Природа этой полосы, по-видимому, связана с дефектами — дислокациями несоответствия, вызванными рассогласованием решеток подложки GaP и твердого раствора²⁵. Эта же полоса наблюдается и в локальных спектрах из р-области при 110 К, и на ряде образцов ее интенсивность больше, чем из п-области. Изменения локальных спектров КЛ из р-области GaAlP при изменении температуры и содер-

жания алюминия приведены в ¹¹⁸. Подтверждением того, что природа красной полосы связана с наличием дислокаций несоответствия, явились результаты КЛ анализа слоев p-GaAlP различной толщины, в которых для образца данного состава переход от упругой к пластической деформации p-слоя (возникновения сетки дислокаций) сопровождался резким увеличением относительной интенсивности этой полосы.

Ввиду того, что технологически затруднительно в процессе жидкостной эпитаксии ввести изоэлектронную примесь N в $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$, в ¹¹⁹ была сделана попытка ввести азот методом ионной имплантации. После термообработки при 950°C в спектрах появились полосы, связанные с присутствием оптически активного азота. Но доминирующими были длинноволновые полосы, которые, как было сказано выше, определялись присутствием структурных дефектов.

GaN . Прямозонный GaN имеет большую ширину запрещенной зоны ($3,5\text{ эВ}$), и его излучение может в принципе перекрыть весь видимый диапазон. В ¹²⁰ наблюдалось КЛ излучение от $\text{m-i-n-структур GaN}$ в голубой области спектра. Слой GaN состоял из множества одинаково ориентированных кристаллитов. Скопление цинка наблюдалось на границах кристаллитов и поверхности раздела металл — высокоомный слой. При воздействии электронным пучком из-за локального нагрева происходит диффузия цинка, атомы которого, попадая на место атомов галлия, становятся центрами эффективной излучательной рекомбинации. Этим можно объяснить аномальную долговременную кинетику КЛ, имеющую явно выраженный максимум ¹²¹ (рис. 16). В зависимости от условий выращивания и концентрации цинка кристаллическая структура и спектр излучения GaN существенно менялись. Цинк образует с различными структурными дефектами центры люминесценции в синем, зеленом и желтом диапазонах свечения, и положение максимума излучения зависит от соотношения интенсивностей этих полос ¹²². При электронном облучении $\text{GaN}:\text{Zn}$ обнаружено существенное повышение интенсивности излучения. Процесс релаксации после облучения сильно зависит от температуры и имеет две ярко выраженные компоненты — короткоживущую и долгоживущую ¹²³. Наличие последней позволило предложить использовать этот эффект для записи информации ¹²⁴. При выращивании на

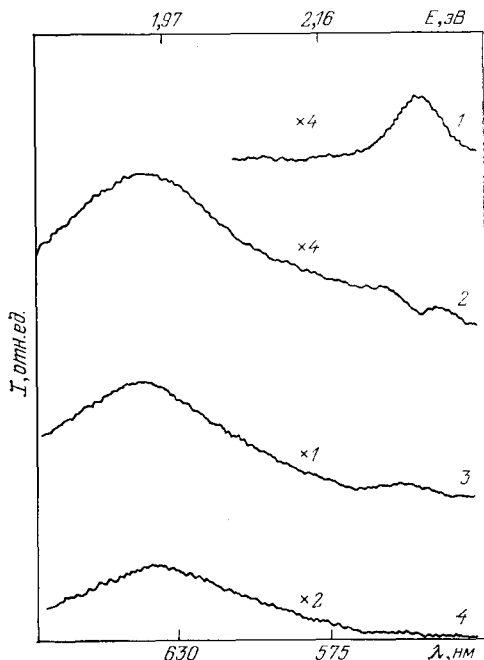


Рис. 15. Спектры КЛ $\text{n-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}$ при 114 K для разных составов ²⁵.
 $x=0$ (1), $0,1$ (2), $0,3$ (3) и $0,5$ (4)

В зависимости от условий выращивания и концентрации цинка кристаллическая структура и спектр излучения GaN существенно менялись. Цинк образует с различными структурными дефектами центры люминесценции в синем, зеленом и желтом диапазонах свечения, и положение максимума излучения зависит от соотношения интенсивностей этих полос ¹²². При электронном облучении $\text{GaN}:\text{Zn}$ обнаружено существенное повышение интенсивности излучения. Процесс релаксации после облучения сильно зависит от температуры и имеет две ярко выраженные компоненты — короткоживущую и долгоживущую ¹²³. Наличие последней позволило предложить использовать этот эффект для записи информации ¹²⁴. При выращивании на

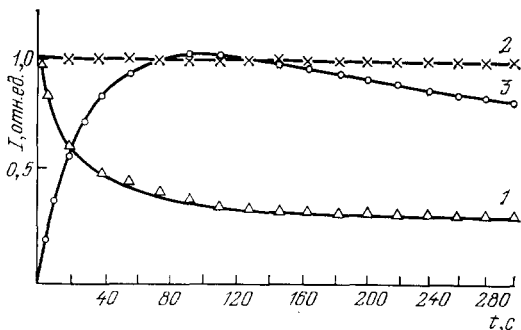


Рис. 16. Кинетика КЛ CdS (1), ZnO (2) и $\text{GaN}:\text{Zn}$ (3) в первые 5 мин после включения неподвижного электронного зонда с плотностью тока 100 A/cm^2 ($U = 20\text{ кВ}$) ¹²¹

При электронном облучении $\text{GaN}:\text{Zn}$ обнаружено существенное повышение интенсивности излучения. Процесс релаксации после облучения сильно зависит от температуры и имеет две ярко выраженные компоненты — короткоживущую и долгоживущую ¹²³. Наличие последней позволило предложить использовать этот эффект для записи информации ¹²⁴. При выращивании на

сапфире GaN имел скелетный механизм роста, на поверхности эпитаксиального слоя наблюдались пирамиды ^{125, 126}. КЛ излучение состояло из одной полосы и было распределено крайне неоднородно по поверхности, гашение КЛ происходило за счет неконтролируемых примесей.

5.2. Соединения A^2B^6 , тройные соединения на их основе и диэлектрики

Одним из первых объектов исследования в РЭМ в режиме КЛ были порошкообразные люминофоры и ионные кристаллы, обладающие эффективной люминесценцией в видимом диапазоне. Для ионных кристаллов NaCl и KCl были получены температурные зависимости интенсивности КЛ, и выявлено влияние ионного травления на локальные КЛ свойства кристаллов ¹²⁷⁻¹²⁹. С люминофорами основные исследования проводились в плане изучения зависимости вида спектра и выхода люминесценции от их кристаллической структуры и от ускоряющего напряжения и тока пучка. Примером таких работ могут служить исследования люминофоров ZnS — CdS ¹³⁰⁻¹³¹.

На образцах ZnS, ZnTe, ZnSe, ZnO были проведены исследования спектров КЛ от разных структурных фаз ^{30, 132-141}. Используя различие в спектрах у разных фаз, можно было в режиме монохроматической КЛ визуализировать ту или иную фазу, как это хорошо видно для ZnSe на рис. 5 ³⁰.

На CdS был проведен целый ряд исследований по изучению влияния электронного и ионного облучения монокристаллов на спектры КЛ ¹⁴²⁻¹⁴⁵. В спектрах КЛ за счет образования радиационных дефектов наблюдалось перераспределение интенсивности спектральных линий, что позволило исследовать миграцию и взаимодействие дефектов. В работе ¹⁴⁶ исследовалось влияние пластической деформации на спектры КЛ из CdS, а в ^{147, 148} была сделана попытка установить связь между дефектами, возникшими в процессе обработки поверхности монокристаллов CdS, и однородностью свечения, оценивавшейся по интенсивности голубой полосы (аннигиляция свободного экситона).

Катодолюминесцентные исследования в РЭМ позволили выявить ряд особенностей в более сложных структурах. Исследование спектров из р- и п-областей диодных структур $ZnSe_xTe_{1-x}$ показало, что основной вклад в электролюминесценцию дает рекомбинация в р-области вблизи р — п-перехода ¹³⁴. Для структур ZnSe — CdTe с гетеропереходом была выяснена причина нестабильности электролюминесценции, которая была связана с наличием дефектов в слое ZnSe ¹⁴⁹. В фотоэлементах Cu_2S — CdS вблизи границы раздела был обнаружен в CdS слой, обогащенный медью ¹⁵⁰.

5.3. Узкозонные полупроводники

Одни из первых работ по исследованию инфракрасной КЛ в РЭМ были выполнены на соединении $GaAs_xSb_{1-x}$ ^{151, 152}. В них для регистрации излучения использовались фотосопротивления из PbS. Применение синхронного детектирования позволило регистрировать излучение до 2,5—3,0 мкм. С этим детектором были исследованы туннельные и люминесцентные диоды на основе антимонида галлия при 100 и 300 К. На рис. 17 показаны микрофотографии скола подобного диода при 300 К во вторичной электронной эмиссии (а) и КЛ (б). Излучение идет, в основном, из п-области. В р-области же содержится большое количество неоднородностей, связанных с легированием цинком, за счет чего возрастает вероятность безызлучательной рекомбинации и снижается КЛ.

В других в качестве детектора использовался германиевый фотодиод (диапазон регистрации длин волн 1—1,8 мкм) ¹⁵³. Полученные изображения эпитаксиальных гетероструктур в режиме КЛ показали наличие периоди-

ческого изменения интенсивности КЛ в прилегающих к гетерограницам слоях в виде сетки темных линий. В слоях переменного состава расстояние между линиями пониженной интенсивности КЛ зависело от величины градиента по толщине эпитаксиального слоя и изменялось от 1 мкм до 50 мкм при изменении градиента состава от 0,5 до 0,05 мол. % антимолида галлия на микрометр.

Светодиодные и лазерные эпитаксиальные двойные гетероструктуры InGaAsP были исследованы в ⁵³, ¹⁵⁴, ¹⁵⁵ в режиме интегральной КЛ ($\lambda =$

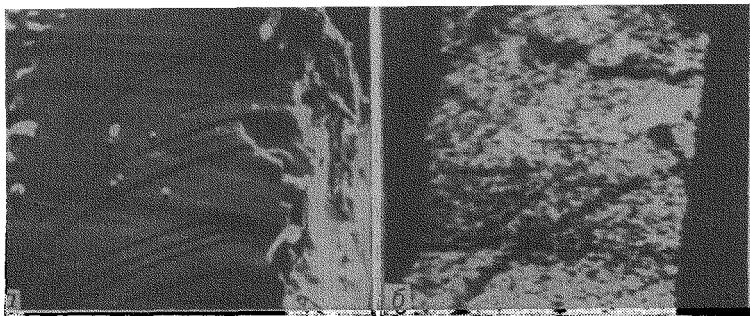


Рис. 17. Микрофотографии поверхности около туннельного диода из GaSb при $T = 300$ К в режиме вторичной электронной эмиссии (а) и интегральной КЛ (б) ¹⁵¹

$= 1,0-1,6$ мкм). На КЛ изображении активного слоя структуры наблюдались характерные дефекты, ответственные за безызлучательную рекомбинацию. Наряду с дислокациями, «прораставшими» из подложки в наращиваемые активный и эмиттерный слои, и «включениями» отдельных фаз с размерами 2–6 мкм объекты содержали слоистые неоднородности, которым соответствовали светлые и темные полосы на КЛ изображении (рис. 18) ¹⁵⁵. Эти сложные неоднородности характеризовались повышенной интенсивностью излучения от активного слоя гетероструктуры, что, по-видимому, связано с его выходом на поверхность при плохом эпитаксиальном росте верхнего слоя. Наряду с «включениями» фаз неизвестного состава с низкой интенсивностью люминесценции обнаружены отдельные закристаллизованные сгустки InP в активном слое твердого раствора, которые могут возникать при частичном растворении подложки в жидком расплаве эпитаксиального слоя. Светодиоды из структур, содержащих высокую плотность безызлучательных дефектов, которые в процессе выращивания прорастали через оба слоя, в большинстве своем не имели выпрямляющих свойств. Причиной этого являлось шунтирование гетероперехода этими неоднородностями, играющими роль токопроводящих микроканалов.

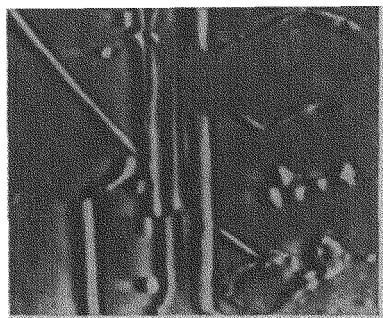


Рис. 18. Изображение в монохроматической КЛ, соответствующей излучению активного слоя ($\lambda = 1,5$ мкм) поверхности двойной гетероструктуры InGaAsP — InP со стороны эмиттерного слоя ¹⁵⁵

В работах ⁵³, ¹⁵⁴ исследовались варизонные эпитаксиальные гетероструктуры InGaAs, InAsP и InAsSbP, полученные методом жидкофазной эпитаксии. Спектры КЛ, полученные при последовательном перемещении электронного зонда поперек скола образцов, позволили измерить локальные значения ширины запрещенной зоны E_g в гетероструктурах, определить толщину слоев и границы гетеропереходов. Положение максимума в спек-

трах КЛ, полученных из различных областей эпитаксиального слоя InGaAs, оставалось неизменным вплоть до толщины порядка 100 мкм, что свидетельствовало о постоянстве состава в направлении роста слоя. Для эпитаксиальных слоев твердого раствора InAsP и InAsSbP было характерно линей-

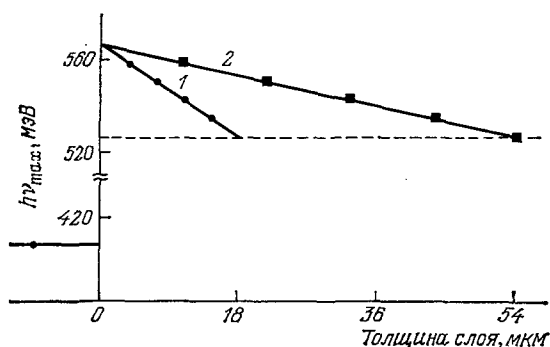


Рис. 19. Координатная зависимость энергии максимума локальных спектров КЛ (ширины запрещенной зоны) по сколу эпитаксиальной гетероструктуры InAsSbP — InAs при толщине варизонного слоя 18 мкм (1) и 55 мкм (2)

ное изменение энергии максимума в локальных спектрах КЛ, причем ширина запрещенной зоны уменьшалась к поверхности образца (рис. 19). Измеренное значение градиента E_g составляло $\sim 1,5$ мэВ/мкм.

Первое исследование локальной КЛ в PbS было сделано в ¹⁵⁶. Дальнейшие исследования активированных окислением пленок PbS в режимах

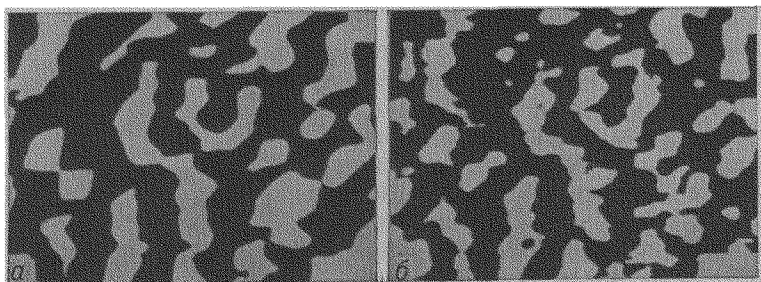


Рис. 20. Изображение одного и того же участка поликристаллической пленки PbS в режимах наведенной β-проводимости (а) и интегральной КЛ (б) ¹⁵⁷

наведенной β-проводимости в катодолюминесценции в РЭМ позволили выявить у них существенную неоднородность фотоэлектрических и люминесцентных свойств ^{152, 157}. Активные области fotocувствительности и люминесценции имели размеры $\sim 3 \cdot 10$ мкм², что существенно превышало размеры зерен кристаллитов (рис. 20). Характерная текстура зерен на поверхности задавала ориентацию более крупных fotocувствительных областей. При исследовании распределения кислорода по поверхности пленок методом оже-спектроскопии установлена неоднородность адсорбции кислорода по отдельным областям пленок при термообработках. Области с повышенным содержанием кислорода совпадали с областями высокой fotocувствительности и люминесценции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ/Пер. с англ. под ред. В. И. Петрова. — М.: Мир, 1984, т. 1, с. 303; т. 2, с. 348.
2. Короновский Н. В., Сапарин Г. В., Слеув В. И., Спивак Г. В. — ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 667.

3. Спивак Г. В., Антошин М. К., Сапарин Г. В., Добровольский Г. В., Шоба С. А.— Вестн. МГУ. Сер. биол.-почв., 1973, № 3, с. 81.
4. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Бочко Р. А., Лодыгин В. А.— Ibidem. Сер. геол., 1973, № 6, с. 44.
5. Спивак Г. В., Бочко Р. А., Сапарин Г. В., Антошин М. К.— Ibidem, с. 48.
6. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., Сапарин Г. В.— В кн.: Лунный грунт из Моря Изобилия.— М.: Наука, 1974, с. 529.
7. Remond G.— J. Luminesc., 1977, v. 15, p. 121.
8. Pease R. F. W., Hayes T. L.— Nature, 1966, v. 210, p. 1049.
9. Bröcker W., Pfefferkorn G.— In: SEM (Scanning Electron Microscopy) 1979.— AMF O'Hare, Il.: SEM Inc., 1979, v. 2, p. 125.
10. Hollenberg M., Erickson J., Allan M.— J. Histochem. and Cytochem., 1973, v. 21, p. 109.
11. Слуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 2402.
12. Hörl E. M., Mügischl E.— In: Electron Microscopy — 1972: Proc. of 5th European Congress of Electron Microscopy.— Manchester, 1972, p. 502.
13. Holm R.— In: SEM/1975.— Chicago, Il.: IITRI, 1975, p. 433.
14. Fuchert R., Selzer H.— In: Microscopie électronique — 1970: Proc. of 7th Intern. Congress of Electron Microscopy.— Grenoble, 1970, v. 1, p. 631.
15. Pfefferkorn G.— In¹³, p. 631.
16. а) Pfefferkorn G., Bröcker W., Hastenrath M.— In: SEM/1980/1. AMF O'Hare, Il.: SEM Inc., 1980, v. 1, p. 251.
б) Holt D. B., Datta S.— Ibidem, p. 259.
в) Hastenrath M., Kubalek E.— In: SEM/1982/1.— AMF O'Hare, Il.: SEM Inc., 1982, v. 1, p. 157.
г) Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К.— УФН, 1974, т. 113, с. 695.
17. Bröcker W., Pfefferkorn G.— In: SEM/1978/1.— AMF O'Hare, Il.: SEM Inc., 1978, v. 1, p. 333; in 16a), p. 298; в кн.: Практическая растровая электронная микроскопия/Под ред. Дж. Гулдстейна, Х. Яковица.— М.: Мир, 1978, с. 624.
18. Епифанов М. С., Боброва Е. А., Галкин Г. Н.— ФТП, 1975, т. 9, с. 1529;
Вавилов В. С., Галкин Г. Н., Епифанов М. С.— Литов. физ. сб., 1981, т. 21, № 4, с. 57.
19. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Слуев В. И., Сапарин Г. В., Антошин М. К.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 38.
20. Susano D. A.— Sol. State Commun., 1964, v. 2, p. 353.
21. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Слуев В. И., Еловиков С. С., Быков М. В.— Микроэлектроника, 1977, т. 6, с. 64.
22. Уманский В. Е., Конников С. Г., Гарбузов Д. З., Тулашвили Э. В., Арсентьев И. Н., Дойнекина И. В.— ФТП, 1982, т. 16, с. 1496.
23. а) Llopis J., Piqueras J., Bru L.— J. Mat. Sci., 1978, v. 13, p. 1361.
б) Ballesteros C., Llopis J., Piqueras J.— In: Electron Microscopy — 1982. Proc. of 10th Intern. Congress of Electron Microscopy— Hamburg, 1982, v. 1, p. 273.
24. Акчурин М. Ш., Галстян В. Г.— ДАН СССР, 1980, т. 252, с. 870; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 2134.
Акчурин М. Ш., Галстян В. Г., Регель В. Р., Рожанский В. Н.— Поверхность, 1983, № 3, с. 119.
25. Бессолов В. Н., Добрынина Е. С., Петров В. И., Яковлев Ю. П.— ФТП, 1981, т. 15, с. 694.
26. Алферов Ж. И.— В кн.: Физика сегодня и завтра/Под ред. В. М. Тучкевича.— Л.: Наука, 1973, с. 61.
Шарма Б. Л., Пурохит Р. К.— В кн.: Полупроводниковые гетеропереходы.— М.: Сов. Радио, 1979.
Милс А., Фойхт Д.— В кн.: Гетеропереходы и переходы металлы — полупроводники.— М.: Мир, 1975.
27. Jones G. A. C., Nag B. R., Gopinath A.— а) In: SEM/1973.— Chicago, Il.: IITRI, 1973, p. 309; б) J. Phys. Ser. D, 1974, v. 7, p. 183.
28. Oelgart G., Stegmann R., John L.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1980, v. 59, p. 27.
29. Wight D. R., Birbeck J. C. H., Trussler J. W. A., Young M. L.— J. Phys. Ser. D, 1973, v. 6, p. 1622.
30. Williams P. M., Yoffe A. D.— Nature, 1969, v. 221, p. 952.
31. Барсанов Г. П., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Нестеров И. В.— Вестн. МГУ. Сер. геол., 1973, № 6, с. 40.
32. Veleznitskaja M. A., Rozhanskij V. N., Saparin G. V., Komolova L. F., Schreiber J., Brümmer O.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1975, v. 32, p. 123.

33. Rau E. I., Sasov A. Yu., Spivak G. V.— Scanning, 1980, v. 3, p. 242.
Спивак Г. В., Рау Э. И., Сасов А. Ю.— УФН, 1983, т. 139, с. 165.
34. Голубев Ю. А., Петров В. И., Спивак Г. В., Юнович А. Э.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 2334.
35. Слеуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В.— Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1976, т. 17, с. 486.
36. Antoshin M. C., Spivak G. V., Yunovich A. E.— In¹⁴, v. 1, p. 251.
37. Lebedzik J., White E. W., Bhalla R. I.— Rev. Sci. Instrum., 1974, v. 45, p. 451.
38. Антошин М. К., Спивак Г. В., Лукьянов А. Е., Рау Э. И., Ушаков О. А., Акишин А. И., Токарев Г. А., Лямов В. Е., Бартель И.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 1954.
39. Boulou M., Bois D.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4713.
40. Steckenborn A.— J. Microsc. (Gr. Brit.), 1980, v. 118, p. 297.
41. Обыден С. К., Попов С. И., Сапарин Г. В.— Поверхность, 1982, № 11, с. 97.
42. Кононов О. В., Слеуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В.— Геол. руд. месторождений, 1976, № 1, с. 111.
43. Обыден С. К., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Тепляков А. Г., Попов С. И.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 1142.
44. Obuden S. K., Saparin G. V., Spivak G. V.— Scanning, 1980, v. 3, p. 181.
45. Слеуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В.— Радиотехн. и электрон., 1976, т. 21, с. 312.
46. Saparin G. V., Spivak G. V.— In⁹, p. 267.
47. Антошин М. К., Епифанова Л. В., Спивак Г. В., Чукичев М. В., Брага Э. да С.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 939.
48. Bhalla R. I., White E. W.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, 2267; J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 740.
49. Bhalla R. I.— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 3703.
49. Спивак Г. В., Филиппов М. Н., Антошин М. К.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 876.
50. Kiplawi I., Lang A. R.— Phil. Mag., 1974, v. 30, p. 219.
51. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Кузовкин Б. И., Фикуль В. И.— Зав. лаб., 1972, т. 7, с. 881.
52. Chin A. K.— In¹⁶, v. 3, p. 1069.
53. Petrov V. I., Prokhorov V. A.— In: Electron Microscopy— 1984: Proc. of 8th European Congress of Electron Microscopy.— Budapest, 1984, v. 2, p. 417.
54. Cocito M., Gorgellino F., Troia A.— In²³⁶, v. 2, p. 417.
55. Bond E. F., Beresford D., Haggis G. H.— J. Microsc. (Gr. Brit.), 1974, v. 100, pt. 3, p. 271.
56. Löhnert K., Hastenrath M., Kubalek E.— In⁹, v. 1, p. 229.
57. Hastenrath M., Balk L. J., Löhnert K., Kubalek E.— J. Microsc. (Gr. Brit.), 1979, v. 118, pt. 3, p. 303.
58. Davidson S. M., Cumberbatch T. J., Huang E., Mухajlenko S.— In: Institute of Physics Conference Ser. No 61.— London; Bristol: The Institute of Physics, 1982, p. 191.
59. Wittry D. B., Kyser D. F.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 2439.
60. Casey H. C., Kaiser R. H.— J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, p. 149.
61. Гвоздовер Р. С., Матвеев В. А., Петров В. И., Степович М. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 2145.
62. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Мильвидский М. Г., Фикуль В. И.— Ibidem, Сер. «Неорганические материалы», 1975, т. 11, с. 1516.
63. Антошин М. К., Красавина Е. М., Крюкова И. В., Слеуев В. И., Спивак Г. В.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 1969.
64. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E.— In: SEM/1976.— Chicago, Ill.: IITRI, 1976, p. 257.
65. Esquivel A. L., Sen S., Lin W. N.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2588.
66. Говорков А. В., Колесник Л. И.— ФТП, 1978, т. 12, с. 448.
67. Брук А. С., Говорков А. В., Колесник Л. И., Лошинский А. М.— ФТП, 1982, т. 16, с. 1510.
68. Shaw D. A., Thornton P. R.— J. Mat. Sci., 1968, v. 3, p. 507.
69. Chase B. D., Holt D. B.— Phys. State Sol. Ser. a, 1973, v. 19, p. 467.
70. Окунев В. Д., Захаров Б. Г., Гаман В. И.— Радиотехн. и электрон., 1973, т. 18, с. 2133.
71. Holt D. B., Chase B. D., Censlive M.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1973, v. 20, p. 459.
72. Wittry D. B., Kyser D. F.— J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 375.
73. Rao-Sahib T. S., Wittry D. B.— Ibidem, 1969, v. 40, p. 3745.
74. Ормонт А. Е.— ПТЭ, 1976, № 2, с. 199.

75. Гвоздовер Р. С., Петров В. И., Подтяжкин Е. Я., Степович М. А., Филиппов М. Н.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, с. 2378.
76. Hergert W., Rasemann L.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1984, v. 85, p. 641.
77. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Фистуль В. И.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, с. 1409.
78. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Гришина С. Г., Мильвидский М. Г., Фистуль В. И., Шефрин С. С.— Кристаллография, 1974, т. 19, с. 1115.
79. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E.— In¹³, p. 447.
80. Бржезинский В. А., Добрынина Е. С., Петров В. И., Чукичев М. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 991.
81. Hackett W. H., Saul R. H., Dixon R. W., Kammlott G. W.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 2857.
82. Голубев Ю. А., Коган Л. М., Петров В. И., Рубисова В. А.— Электрон. техн. Сер. 2, 1979, вып. 6(132), с. 51.
83. Casey H. C., Jauson J. S.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2774.
84. Golubev Yu. A., Evstropov V. V., Kalinin B. N., Lejnin V. P., Petrov V. I.— In: Electron Microscopy— 1978: Proc. of 9th Intern. Congress of Electron Microscopy.— Toronto, 1978, v. 1, p. 142.
85. Баринава Э. Ю., Вишневская Б. И., Голубев Ю. А., Ковырева Н. И., Коган Л. М., Петров В. И., Юнович А. Э.— ФТП, 1979, т. 13, с. 478.
86. Бржезинский В. А., Голубев Ю. А., Петров В. И.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 2319.
87. Michel C.— J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, p. 678.
88. Hayes T. J., Rasul A., Davidson S. M.— J. Electron. Mater., 1976, v. 5, p. 351.
89. Titchmarsh J. M., Booker G. R., Harding W., Wight D. R.— J. Mater. Sci., 1977, v. 12, p. 341.
90. Darby D. B., Booker G. R.— Ibidem, p. 1827.
91. Menniger H., Voight G., Raidt H., Fabric H., Maeger J.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1978, v. 48, p. 407.
92. Davidson S. M., Iqbal G. R., Northrop D. C.— Ibidem, 1975, v. 29, p. 571.
93. Rasul A., Davidson S. M.— In⁵⁸, No. 33a, 1977, p. 306.
94. Davidson S. M., Rasul A.— In: SEM/1977/1.— Chicago, IL: IITRI, 1977, v. 1, p. 225.
95. Dimitriadis C. A., Huang E., Davidson S. M.— Sol. State Electron., 1978, v. 21, p. 1419.
96. Boulou M., Schiller C.— J. microsc. et spectrosc. electron., 1981, v. 6, p. 39.
97. Löhner K., Kubalek E.— In²³⁶, v. 2, p. 419.
98. Ольховикова Т. И., Виданов А. П., Сафонова Г. Н., Хашимов Ф. Р.— ФТП, 1974, т. 16, с. 2813.
99. Stringfellow G. B., Cass T. R., Burmeister R. A.— J. Electron Mat., 1977, v. 6, p. 295.
100. Oelgart G., Haefner H., Reulke R., Joachim F.— Phys. Stat. Sol., Ser. a, 1982, v. 71, p. 89.
101. Малинин А. Ю., Невский О. Б., Минаждинов М. С., Виданов А. П., Михаэлян В. М.— ФТП, 1979, т. 13, с. 1617.
102. Петров В. И., Голубев Ю. А., Коган Л. М., Рубисова В. А.— Электрон. техн. Сер. 2, 1978, вып. 4(122), с. 27.
103. Андреев Ю. П., Добрынина Е. С., Мельникова В. Н., Петров В. И., Рубисова В. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, т. 46, с. 2394.
104. Dobrynina E. S., Melnikova V. N., Petrov V. I.— In²³⁶, v. 2, p. 415.
105. Stringfellow G. B., Kerps D.— Sol. State Electron., 1975, v. 18, p. 1019.
106. Dobrynina E. S., Petrov V. I.— In: Electron Microscopy— 1980: Proc. of 7th European Congress of Electron Microscopy.— The Hague, 1980, v. 3, p. 12.
107. Hafner H., Morawetz H., Oelgart G.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1981, v. 63, p. 495.
108. Dobrynina E. S., Petrov V. I.— In: Electron Microscopy— 1984: Proc. of 8th European Congress of Electron Microscopy.— Budapest, 1984, v. 2, p. 993; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1984, т. 48, с. 2366.
109. Вострова А. Р., Добрынина Е. С., Петров В. И.— ФТП, 1984, т. 18, с. 275.
110. Антошин М. К., Спивак Г. В., Юнович А. Э.— ФТП, 1972, т. 6, с. 2123.
111. Marciniak H. C., Wittry D. B.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 4823.
112. Андреев Ю. П., Добрынина Е. С., Петров В. И., Рубисова В. А.— ФТП, 1981, т. 15, с. 26.

113. Stegmann R., Kloth B., Oelgart G.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1982, v. 70, p. 423.
114. Видгорович Е. Н., Лукичев А. В., Виданов А. П.— Электрон. техн. Сер. «Материалы», 1977, вып. 12, с. 89.
115. Виданов А. П., Ольховикова Т. И., Соколов Е. Б., Хашимов Ф. Р.— Ibidem, 1978, вып. 5, с. 49.
116. Voigt G., Raidt H., Reibst H., Menniger H., Hildisch L.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1976, v. 36, p. 173.
117. Raidt H., Kästner G., Menniger H., Voigt G.— Ibidem., 1977, v. 43, p. 167.
118. Бессолов В. Н., Добрынина Е. С., Петров В. И., Яковлев Ю. П.— ФТП, 1982, т. 16, с. 738.
119. Водовозова М. Л., Добрынина Е. С., Коган Л. М., Козлов Ю. Г., Петров В. И., Спивак Г. В.— ФТП, 1979, т. 13, с. 1851.
120. Rankove J. I., Levin E. R.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 1847.
121. Сапарин Г. В., Обыден С. К., Четверикова И. Ф., Чукичев М. В., Попов С. И.— Вестн. МГУ. Сер. «Физика, астрономия», 1983, № 3, с. 56.
122. Сапарин Г. В., Обыден С. К., Четверикова И. Ф., Чукичев М. В., Попов С. И., Николаев С. И.— Поверхность, 1984, № 5, с. 106.
123. Перловский Г. А., Обыден С. К., Сапарин Г. В., Попов С. И.— Вестн. МГУ. Сер. «Физика, астрономия», 1984, № 3, с. 21.
124. Saragin G. V., Obuden S. K., Chukhichev M. V., Porov S. I.— Microelectron. Eng., 1983, v. 1, p. 179.
125. Кузнецов А. В., Галстян В. Г., Муратова В. И., Чаплыгин Г. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 44, с. 1235.
126. Кузнецов А. В., Галстян В. Г., Муратова В. И., Чаплыгин Г. В.— Микроэлектроника, 1982, т. 11, с. 343.
127. Bernard R., Davoine F., Pinard P.— Optics, 1960, v. 9, p. 129.
128. Korda E. J., Prudene J. H., Williams J. R.— Appl. Phys. Lett., 1967, v. 10, p. 205.
129. Антошин М. К., Крохина А. И., Спивак Г. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 1915.
130. Muir M. D., Grand P. R., Hubbard G. H., Mundell J.— In: SEM/1971.— Chicago, Ill.: IITRI, 1971, p. 401.
131. Holt D. B.— J. Mater. Sci., 1970, v. 5, p. 546.
132. Semo J.— Rev. de phys. appl., 1974, t. 9, p. 355.
133. Галстян В. Г., Морозова Н. К., Кузнецов В. А., Штернберг А. А., Муратова В. И.— Кристаллография, 1980, т. 25, с. 829.
134. Aven M., Devine J. Z., Bolon R. B., Ludwig G. W.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 4136.
135. Williams P. M., Yoffe A. D.— Phil. Mag., 1968, v. 18, p. 555; Rad. Eff., 1969, v. 1, p. 61.
136. Yoffe A. D., Howlett K. J.— In ^{27a}, p. 301.
137. Oda S., Akagi K., Kukimoto H., Nakayama T.— J. Luminesc., 1978, v. 16, p. 323.
138. Akagi K., Kukimoto H., Nakayama T.— Ibidem, 1978, v. 17, p. 237.
139. Datta S., Yacobi B. G., Holt D. B.— J. Mater. Sci., 1977, v. 12, p. 2411.
140. Datta S., Dhillon P. S., Holt D. B., Juhasz C.— In ^{16a}, p. 279.
141. Löhnert K., Kubalek E.— Beitr. elektronenmikroskop. Direktab. Oberfl., 1981, Bd. 14, S. 147.
142. Norris C. B., Barnes C. E., Boezhold W.— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 3209.
143. Komolova L. F., Efremenkova V. M., Saragin G. V.— Phys. Stat. Sol. ser. a, 1976, v. 35, p. K5.
144. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Ефременкова В. М., Сапарин Г. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 931.
145. Bröcker W., Riemer L.— Scanning, 1978, v. 1, p. 60.
146. Brümmer O., Schreiber J.— Krist. und Techn., 1972, Bd. 7, S. 683; 1974, v. 9, p. 817; Ann. d. Phys., 1972, Bd. 28, S. 105.
147. Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Обыден С. К., Талат Г. Х.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 880.
148. Борович Л. Н., Дуденкова А. В., Попов Ю. М., Талат Г. Х., Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Спивак Г. В.— Квант. электрон., 1977, т. 4, с. 58.
149. Гашин П. А., Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Симашкевич А. В., Шербан Д. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 2005.
150. Антошин М. К., Карпенко И. В., Коваль О. И., Колтун М. М., Петров В. И., Степович М. А.— Ibidem, 1980, т. 44, с. 1290.

151. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Стучебников В. М., Юнович А. Э.— ФТП, 1968, т. 2, с. 1791; Изв.АН СССР.Сер. физ., 1970, т. 34, с. 1422.
152. Антошин М. К., Епифанова Л. В., Спивак Г. В.— ФТП, 1978, т. 12, с. 706.
153. Говорков А. В., Дружинина Л. В.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 987.
154. Петров В. И., Прохоров В. А., Страхов В. А., Яременко Н. Г.— Ibidem, 1984, т. 48, с. 1739.
155. Петров В. И., Прохоров В. А., Рычкова О. В., Страхов В. А., Юнович А. Э., Яременко Н. Г.— Ibidem, 1984, т. 48, с. 2404.
156. Антошин М. К., Епифанова Л. В., Спивак Г. В., Заикин Ю. В., Зарифьянц Ю. А.— ФТП, 1978, т. 12, с. 1188.
157. Петров В. И., Прохоров В. А., Юнович А. Э.— ФТП, 1984, т. 18, с. 484.