

04,13

## Электризация поверхности кварцевых стекол электронными пучками

© А.А. Татаринцев, Е.Ю. Зыкова, А.Е. Иешкин, Н.Г. Орликовская, Э.И. Рау

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: tatarintsev@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2023 г.

В окончательной редакции 5 мая 2023 г.

Принята к публикации 10 мая 2023 г.

Для установления влияния допорогового дефектообразования на накопление заряда в кварцевых стеклах проведено комплексное исследование процесса их электризации электронными пучками. Ранее было показано, что процесс радиационной электризации кварцевых стекол состоит из двух стадий. Кратковременная стадия зарядки может быть объяснена накоплением заряда на исходные ловушечные центры, а долговременная составляющая может быть вызвана генерацией глубоких ловушечных центров, способных к захвату электронов. В исследуемых образцах кварца центрами захвата могут являться трехкоординированные атомы кремния ( $E'$ -центры). Наличие двух стадий процесса зарядки подтверждено двумя разными методами определения поверхностного потенциала. Несмотря на рост потенциала поверхности в процессе облучения и вызванное им уменьшение энергии падающих электронов, наблюдается увеличение интенсивности катодоллюминесцентного сигнала. Такой рост интенсивности может быть вызван ростом числа люминесцирующих дефектов в кварце — двухкоординированного атома кремния или немостикового атома кислорода, а также накоплением заряда на конкурирующих безызлучательных ловушечных центрах.

**Ключевые слова:** радиационная электризация диэлектриков, кварцевые стекла, зарядка при электронном облучении, радиационное дефектообразование, кинетика зарядки диэлектриков.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56145.79

### 1. Введение

При облучении диэлектрических материалов электронами в их приповерхностной области в результате протекания ряда самосогласующихся процессов происходит накопление электрического заряда — радиационная электризация диэлектрика. Изучение эффектов, вызванных радиационной электризацией имеет фундаментальный научный интерес и большое практическое значение. Например, радиационная зарядка поверхности возникает при эксплуатации космических аппаратов, в ядерной энергетике, электронно-зондовых диагностических методах исследования, при электронно-лучевой литографии на диэлектрических подложках и в других областях.

В ядерной энергетике перспективные матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов ядерного топливного цикла являются диэлектриками (стекла, керамики). Процесс их самооблучения неизбежно ведет к накоплению электрического заряда, что приводит к кулоновскому взрыву или к другим явлениям, возникающим при высоких степенях электризации диэлектрических стекол [1].

Важность понимания процессов зарядки диэлектриков для освоения космического пространства связана с разработкой и созданием космических аппаратов и бортовых научных приборов (детекторы частиц, телескопов, спектрометров, средств связи и т.д.), устойчивых к агрессивным факторам космической среды. По дан-

ным космических агентств, основной причиной выхода из строя геостационарных спутников является зарядка диэлектрических компонент космических аппаратов под действием электронной и ионной радиации. Как указано в [2], на геостационарной орбите суммарный ток электронов на космический аппарат составляет около  $1 \text{ nA/cm}^2$ , а ионов (протонов)  $1 \text{ pA/cm}^2$ . При этом поверхностная зарядка обычно вызвана электронами с энергией до  $50 \text{ keV}$ , в то время как внутренняя зарядка происходит под действием высокоэнергетических электронов  $0.1\text{--}3 \text{ MeV}$ . На геостационарной орбите средняя энергия частиц плазмы, взаимодействующей с космическим аппаратом, составляет несколько десятков  $\text{keV}$ . Таким образом, для повышения времени функционирования космического аппарата и увеличения безопасности пилотируемых космических миссий необходимо знать процессы электризации материалов электронами и ионами в энергетическом диапазоне от  $\sim 1 \text{ eV}$  до  $100 \text{ keV}$ .

Воздействие облучения заряженными частицами на диэлектрики изучается в течение многих лет, однако ряд аспектов этого необычайно сложного явления все еще не до конца понятен и поэтому требует дальнейшего прояснения. Эволюция представлений о сложном самосогласующемся механизме зарядки заметно прогрессировала [3–5], но до настоящего времени все еще нет полной картины, целостно объясняющей все нюансы процессов электронной зарядки диэлектрических материалов. Как было показано в работах [6,7], на процесс радиационной зарядки диэлектриков оказывает

существенное влияние наличие ловушек для электронов, как изначально существующих в кристалле, так и создаваемых в процессе электронного облучения за счет механизмов допорогового дефектообразования.

Ввиду широкого применения оксида кремния, как кристаллического ( $\alpha$ -кварц), так и аморфного (кварцевое стекло), в различных областях техники и технологии, он довольно интенсивно исследовался в течение многих лет. Много публикаций посвящено проблемам электронно-зондовой зарядки  $\text{SiO}_2$  мишеней, изучаемых с помощью сканирующего электронного микроскопа [8–14]. Но во всех указанных публикациях не был до конца прояснен вопрос о кинетике зарядки  $\text{SiO}_2$ , о времени наступления равновесного состояния в зависимости от энергии облучающих электронов. Ионизирующее излучение в оптически прозрачном кварцевом стекле может создавать различные дефекты, способные захватывать заряд или генерировать люминесценцию, а также постэмиссию экзоэлектронов [15]. По энергетическому положению полос люминесценции и их эволюции в зависимости от дозы электронного облучения и температуры можно ожидать новых сведений о природе дефектов и других центров люминесценции.

Целью представленной работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение синергии процесса зарядки и явления допорогового дефектообразования на примере кварцевого стекла. В качестве образца для исследования было выбрано кварцевое стекло, так как дефекты решетки в нем достаточно хорошо изучены. Для установления взаимовлияния дефектообразования и процесса зарядки были проведены комплексные исследования эволюции потенциала зарядки, интегральной люминесценции, а также спектров катодолюминесценции в процессе его облучения электронами с энергией 1–20 keV.

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Образцы представляли собой кварцевые стекла чистотой 99.99% размером  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  и толщиной 1 mm со следующими параметрами: диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 3.8$ , удельное электрическое сопротивление  $\rho = 7 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ширина запрещенной зоны кварцевого стекла  $E_g = 9 \text{ eV}$ , что соответствует длине волны  $\lambda \approx 140 \text{ nm}$  УФ излучения при переходе электрона из зоны проводимости в валентную зону. Здесь стоит обратить внимание, что исследуемые образцы отличаются от других оксидов и полимерных диэлектриков существенно меньшим удельным сопротивлением (на несколько порядков величин). В связи с этим кварцевые стекла имеют ряд отличий в своих кинетических характеристиках зарядки как функции энергии облучающих электронов.

Для предотвращения влияния электрического поля, возникающего над поверхностью диэлектрика в про-

цессе зарядки, на электронный пучок, часть образцов покрывалась тонкой проводящей золотой пленкой. Толщина пленки подбиралась так, чтобы поверхность образца все еще была прозрачна для регистрации катодолюминесценции, но при этом пленка обладала проводимостью, достаточной для того, чтобы по ней мог эффективно стекать заряд на заземленную подложку. Пленка наносилась на установке катодного распыления JEOL JFC-1100. Толщина пленки измерялась на сколе кремниевой пластинки-свидетеля на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения и составляла  $d \sim 10\text{--}14 \text{ nm}$ . Расчет областей взаимодействия электронного пучка с исходным кварцем и с кварцем, покрытым пленкой Au, проводился с помощью программы Casino v2.5 [16].

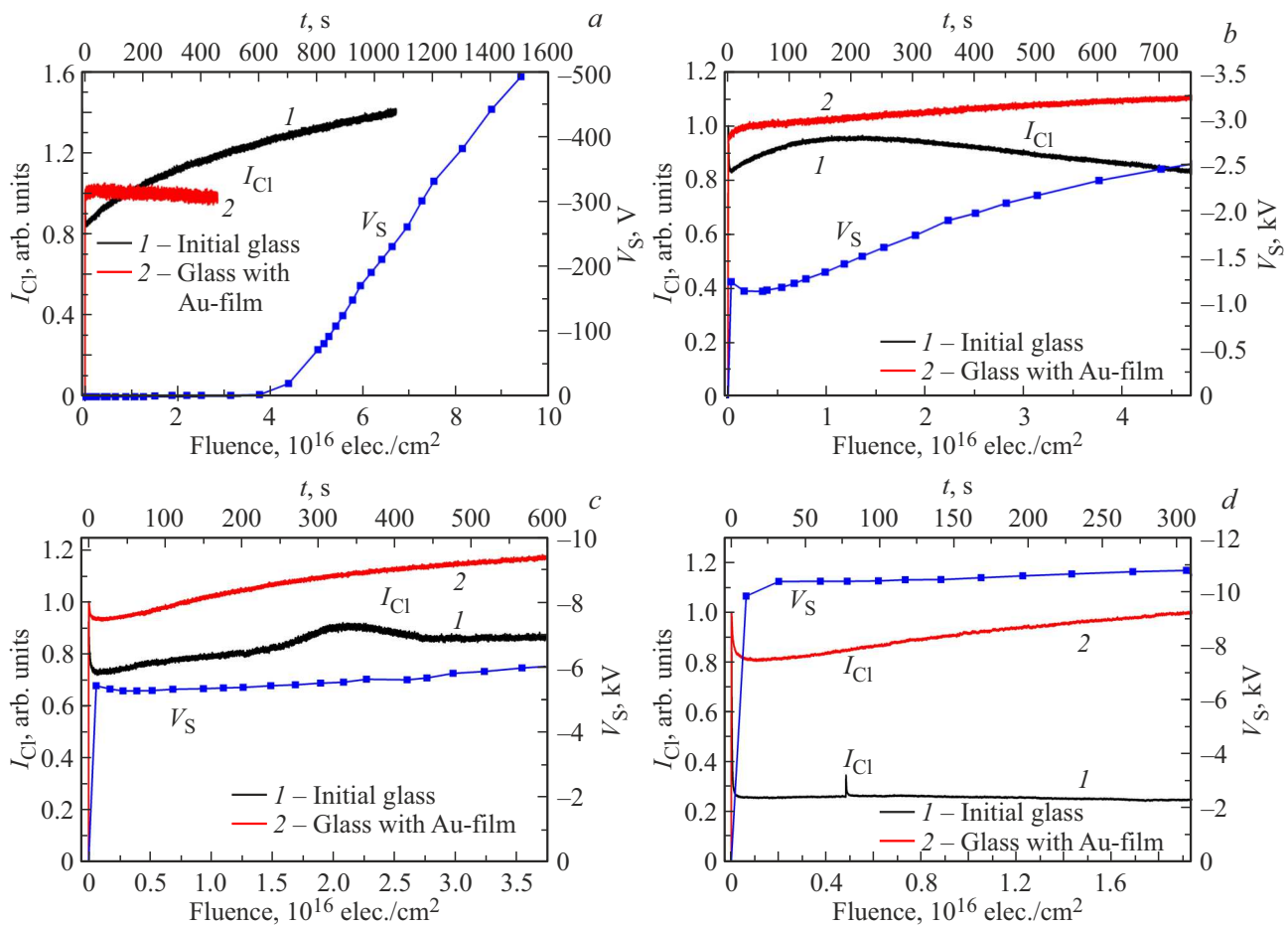
Исследования динамики поверхностного потенциала кварца в процессе зарядки проводились с помощью электростатического спектрометра электронов, установленного в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1455VP [6]. В отдельных экспериментах на этом же СЭМ регистрировался интегральный сигнал катодолюминесценции при помощи детектора Centaurus в диапазоне видимых длин волн 300–650 nm. Контрольные эксперименты по рентгеновскому микроанализу на СЭМ проводились при помощи детектора Oxford INCA X-act. В процессах эксперимента проводилось облучение области с размерами  $100 \times 100 \text{ mkm}^2$  в режиме быстрого сканирования электронным пучком с током  $I_0 = 1 \text{ nA}$ . Давление в камере СЭМ при проведении катодолюминесцентных и электронно-спектроскопических исследований, а также рентгеновского микроанализа составляло около  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ . Ток измерялся с помощью цилиндра Фарадея наноамперметром Keithley 6485.

Регистрация спектров катодолюминесценции проводилась в сверхвысоковакуумной камере Varian при помощи микроспектрометра Ocean STS-VIS в диапазоне длин волн 350–850 nm. Базовый вакуум в процессе измерения катодолюминесцентного сигнала составлял  $10^{-8} \text{ Torr}$  при безмаслянной откачке. Плотность тока при регистрации катодолюминесцентного спектра составляла  $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , облучение проводилось расфокусированным пучком с диаметром  $\sim 2 \text{ mm}$ . Так как электронная пушка была ограничена максимальным ускоряющим напряжением 3 kV, то для ускорения электронов до необходимой падающей энергии на весь столик, на котором был закреплен образец, подавался дополнительный потенциал.

Для удобства сравнения экспериментальных результатов, полученных на разных установках, все данные приведены в единицах потока электронов на  $\text{cm}^2$ .

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена кинетика изменения интегрального катодолюминесцентного сигнала и потенциала поверхности вследствие зарядки кварца при облу-

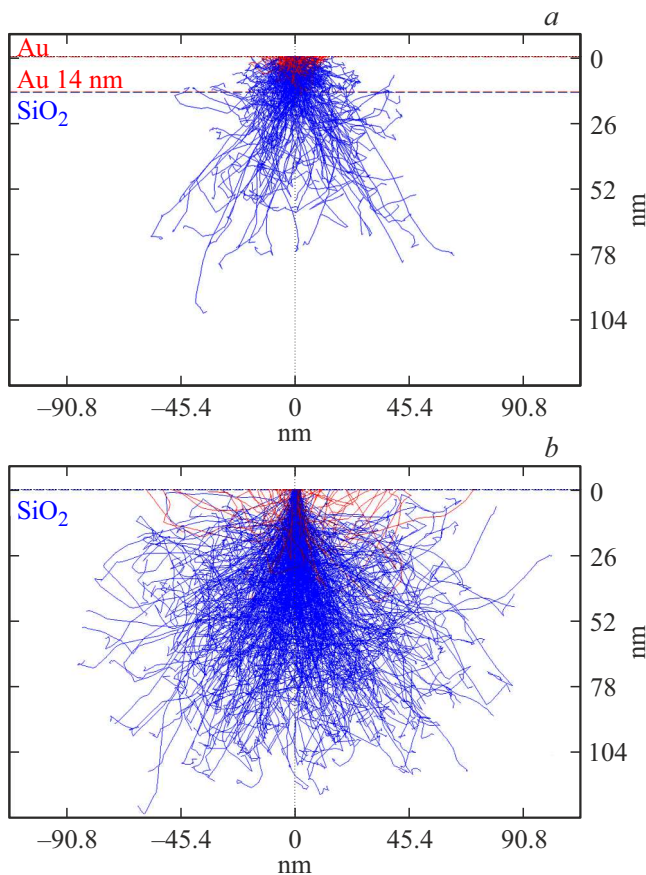


**Рис. 1.** Зависимость интенсивности катодолуминесценции ICL и потенциала зарядки  $V_S$  кварца от флюенса электронов, а также от времени облучения (верхняя шкала) электронами с энергией  $E_0 = 2.5$  (a), 5 (b), 10 (c) и 15 keV (d) плотностью тока  $j_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Нормированные зависимости интенсивности катодолуминесценции от времени представлены для исходного кварца (1) и образца покрытого пленкой Au толщиной 14 nm (2).

чении электронным пучком с энергией  $E_0 = 2.5, 5, 10$  и 15 keV с плотностью тока  $j_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Сигналы катодолуминесценции сняты для двух образцов кварцевого стекла — исходного образца и покрытого пленкой Au. При этом пленка была заземлена на подложку, на которую крепился образец. В процессе эксперимента контролировался ток с подложки образца. Отрицательный потенциал на поверхность образца в таком случае не возникает, и фактическая энергия электронов при подлете к поверхности образца не будет уменьшаться. Так как сигнал катодолуминесценции на образцах с пленкой существенно ниже, чем для чистого образца, то при регистрации сигнала приходилось изменять усиление регистрирующего ФЭУ детектора Centaurus. Для сопоставления люминесцентных сигналов для разных образцов, полученные данные были нормированы на максимальную величину сигнала для этого образца, полученную в первые 10 s регистрации.

При электризации кварца пучком электронов с энергией  $E_0 = 2.5$  keV и плотностью тока  $j_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> образец не заряжается около 600 s, но затем происходит

достаточно медленная зарядка. Подобное явление при облучении электронами с энергией 5 и 15 keV наблюдалось для сапфира в работах [6,17]. Для кварцевого стекла такая задержка роста потенциала, возможно, связана с растеканием заряда по поверхности ввиду малости сопротивления. Несмотря на то, что фактическая энергия электронов не уменьшается, сигнал катодолуминесценции для исходного кварца, не покрытого пленкой, возрастает. Для образца с проводящей пленкой при данной энергии падающих электронов, слабое изменение интенсивности катодолуминесценции связано с тем, что основные потери энергии происходят в пленке золота. На рис. 2 представлены результаты численного моделирования методом Монте-Карло траекторий электронов для образцов с пленкой Au и без пленки. Используемая программа Casino v. 2.5 позволяет получить оценки области потерь энергии первичных электронов. Такие оценки свидетельствуют, что при энергии первичных электронов  $E_0 = 2.5$  keV в такой пленке поглощается до 90% энергии. При этом, как показывает моделирование, представленное на рис. 2, первичные электроны,



**Рис. 2.** Область взаимодействия электронного пучка с кварцевым стеклом при энергии  $E_0 = 2.5 \text{ keV}$ , покрытым пленкой Au (a) и с исходным образцом (b).

проникают в область под пленкой с достаточной для генерации катодолюминесценции энергией.

Оценим ток и энергию прошедших через пленку  $d(\text{Au}) = 14 \text{ nm}$  электронов. Согласно работе [18] коэффициент прохождения через золотую пленку электронов равен

$$\eta_{tr} = \exp \left[ -4.605 \left( \frac{d}{R_0} \right)^{1.41} \right],$$

что дает для пленки золота  $d = 14 \text{ nm}$ ,  $\rho_m = 19.32 \text{ g/cm}^3$ ,  $R_0 (E_0 = 2.5 \text{ keV}) = 90 \rho_m^{-0.8} E_0^{1.3} = 27.7 \text{ nm}$

$$\eta_{tr} = \exp \left[ -4.605 \left( \frac{14}{27.7} \right)^{1.41} \right] = 0.172.$$

Средняя энергия прошедших через пленку золота электронов определяется коэффициентом  $\epsilon_{tr}$ , который можно найти из следующего выражения

$$\epsilon_{tr} = C \times \exp \left[ - \left( \frac{14}{27.7} \right) \right],$$

где

$$C = \frac{1 + 0.5\eta_0 + 0.5\eta_0^2}{1 + \eta_0} = 0.915 \text{ (для } \eta_0(\text{Au}) = 0.45).$$

В итоге коэффициент  $\epsilon_{tr} = 0.552$ , а значит, в кварцевом стекле под золотой пленкой поглотится  $0.0952$  от начальной энергии пучка, т.е. около  $10\%$ . При этом прошедшие через пленку Au электроны с энергией  $\langle E \rangle = \epsilon_{tr} \times 2.5 = 1.38 \text{ keV}$  будут проникать в  $\text{SiO}_2$  ( $\rho_m = 2.2 \text{ g/cm}^3$ ) на глубину  $\sim 73 \text{ nm}$ , что соответствует проведенным расчетам по методу Монте-Карло. Отметим, что такой энергии достаточно для генерации катодолюминесцентного сигнала. Именно на такую глубину проходит зарядка  $\text{SiO}_2$  под воздействием ослабленного пучка электронов с энергией  $1.38 \text{ keV}$ , т.е. в этой ситуации  $\text{SiO}_2$  практически не заряжается. Указанные рассмотрения можно провести и на энергии  $E_0 = 5, 10, 15 \text{ keV}$ .

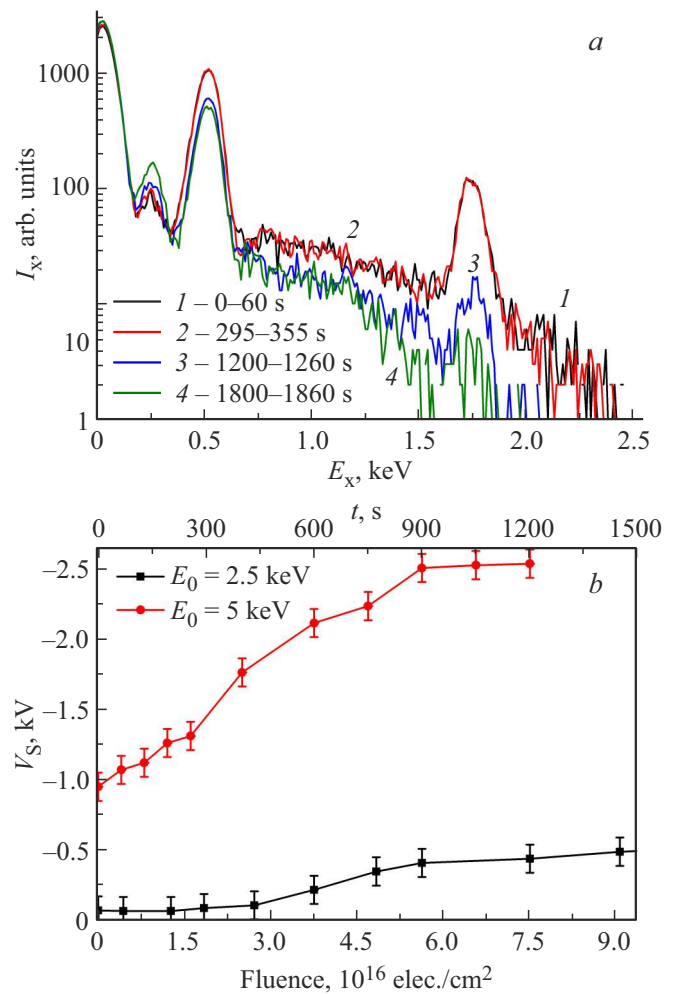
Для высоких значений энергии электронного пучка кварцевое стекло, несмотря на относительно низкое сопротивление, в начальный момент времени быстро заряжается. В наших экспериментах при  $E_0 = 5 \text{ keV}$  (рис. 1, b) образец заряжается за время менее  $4 \text{ s}$  отрицательно до величины  $V_S \simeq 1.2 \text{ kV}$ , при этом фактическая энергия облучающих электронов снижается до величины  $E_L = 3.8 \text{ keV}$ . В это же самое время интегральный катодолюминесцентный сигнал уменьшается на  $\sim 20\%$ , что вызвано уменьшением области генерации катодолюминесцентного сигнала при снижении фактической падающей энергии. Далее за следующие  $60\text{--}80 \text{ s}$  при неизменном потенциале поверхности сигнал катодолюминесценции начинает значительно расти. Такой рост может быть связан с увеличением числа дефектов, которые являются центрами свечения, в материале при электронном облучении. Спустя некоторое время начинает увеличиваться абсолютное значение поверхностного потенциала, что приводит к достижению максимума катодолюминесцентного сигнала, а затем и его спаду.

Если поверхность образца покрыта тонкой проводящей пленкой, по которой заряд может стекать на землю, то энергия падающего электронного пучка не будет изменяться до влета в диэлектрик. Следовательно, если не будет возникать значительных внутренних полей, то область выхода катодолюминесценции практически не будет уменьшаться. Как видно из рис. 1, b, интенсивность катодолюминесцентного сигнала кварца с заземленной пленкой практически линейно растет со временем облучения. Возможные причины такого роста сигнала катодолюминесценции будут рассмотрены в следующем разделе. При этом таких изменений интенсивности сигнала катодолюминесценции, как на образце без пленки, не наблюдается.

Для энергии заряжающего электронного пучка  $E_0 = 10$  и  $15 \text{ keV}$  также наблюдается быстрый рост поверхностного потенциала (рис. 1, c и d). При этом синхронно в начальный момент времени снижается интенсивность катодолюминесценции: для  $E_0 = 10 \text{ keV}$  такое снижение происходит на  $\sim 30\%$ , а для  $15 \text{ keV}$  на  $\sim 75\%$ . Для  $E_0 = 10 \text{ keV}$  первый спектр, зарегистрированный через  $10 \text{ s}$ , свидетельствует о зарядке поверхности до  $V_S = -5.4 \text{ kV}$ . А равновесное состояние поверхностного

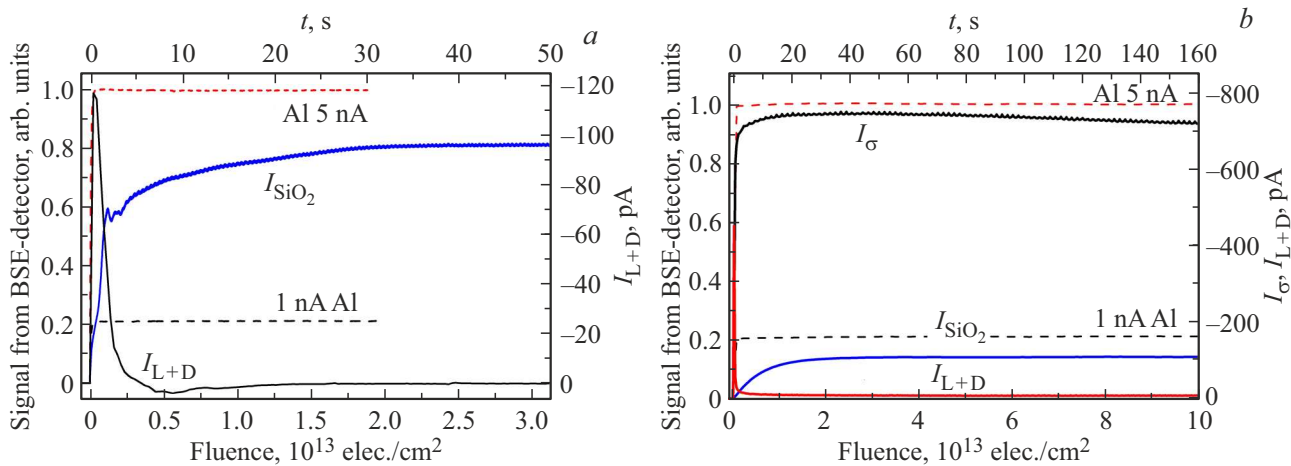
потенциала  $V_{S0} = -7.1$  kV достигается за время 1500 s. Здесь также видно две стадии установления равновесного потенциала зарядки [6]: кратковременная — за единицы секунд и долговременная — за сотни секунд. Как видно из рис. 1, *d*, аналогичная двухстадийность процесса установления динамического равновесия потенциала поверхности наблюдается при облучении электронными пучками с энергией  $E_0 = 15$  keV. За первые 10 s потенциал  $V_S$  достигает  $-9.8$  kV, а за более длительное время  $\sim 300$  s равновесного значения  $-10.8$  kV. Для этих энергий на образцах кварцевого стекла, покрытых проводящей пленкой, после начального спада наблюдается аналогичный монотонный рост интенсивности катодолуминесценции. Такой начальный спад интенсивности катодолуминесценции может быть объяснен уменьшением объема генерации сигнала люминесценции вследствие торможения электронного пучка внутренним полем в кварце под проводящей пленкой. В данном случае, проводящая пленка экранирует потенциал зарядки для первичного пучка, но, если внутри кварца на глубинах порядка  $1-2 \mu\text{m}$  будет накапливаться отрицательный электрический заряд, то под пленкой в диэлектрике будет возникать поле, тормозящее первичный пучок электронов. Значит область катодолуминесценции будет сокращаться, вызывая снижение интенсивности излучения. Дальнейший же монотонный рост может быть вызван генерацией новых центров излучательной рекомбинации.

Метод определения поверхностного потенциала по спектрам вторичных электронов может быть чувствителен к локальным неоднородностям поля над поверхностью заряжающегося образца. Для подтверждения того факта, что в начальный момент времени кварц при облучении электронами с энергией  $E_0 = 2.5$  keV не заряжается, был проведен эксперимент по измерению поверхностного потенциала зарядки по сдвигу тормозной границы спектра рентгеновского излучения. Так как первые 600 s не происходит зарядка кварца (см. рис. 1), то времени накопления спектра 50–60 s будет достаточно, чтобы качественно проследить тенденцию зарядки и подтвердить представленные выше характеристики. Здесь стоит отметить, что существует большая погрешность при обнаружении тормозной границы ввиду малости количества квантов с высокой энергией. Кроме того, время накопления рентгеновского спектра было достаточно большим (60 s), что тоже вносит свою неопределенность в определение положения границы спектра во времени. Данные результатов измерения рентгеновского спектра приведены на рис. 3, где представлены спектры тормозного рентгеновского излучения для энергии электронного пучка  $E_0 = 2.5$  keV, а также временная зависимость потенциала зарядки, полученная по положению высокоэнергетической границы для двух значений энергии первичного пучка  $E_0 = 2.5$  и 5 keV. Эти данные качественно по времени согласуются с данными, представленными на рис. 1 и подтверждают задержку в накоплении потенциала.



**Рис. 3.** (а) Спектры рентгеновского излучения в процессе зарядки кварца при энергии падающих электронов  $E_0 = 2.5$  keV. Времена снятия спектра: 1 — спектр, зарегистрированные в течение 60 s, 2 — начало накопления спектра через 295 s от начала зарядки, 3 — через 1200 s, 4 — через 1800 s. (б) Потенциал поверхности кварца, полученный по положению высокоэнергетической границы тормозного рентгеновского спектра в процессе зарядки кварца электронами с энергией  $E_0 = 2.5$  и 5 keV. Плотность тока  $j_0 = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Время накопления спектра 60 s.

Анализ кинетических характеристик потенциала зарядки  $V_S(t)$ , представленных на рис. 1, показывает разительное отличие  $V_S(t)$  при  $E_0 = 2.5$  keV от случая зарядки при  $E_0 = 5, 10$  keV. Для прояснения причин такого различия, были проведены дополнительные эксперименты по регистрации кинетических характеристик методом детектирования вторичных и отраженных электронов с помощью стандартного детектора обратнорассеянных электронов в СЭМ. Этот метод подробно описан в нашей работе [19]. Также были измерены зависимость полного тока эмиссии  $I_\sigma$  и тока с держателя образца  $I_{L+D}$  от времени облучения. Результаты экспериментальных измерений при  $E_0 = 2.5$  и 10 keV приводятся на



**Рис. 4.** Зависимость сигнала с детектора отраженных электронов  $I_{SiO_2}$  и токовых характеристик от флюенса электронов и от времени облучения (верхняя шкала) электронами с энергией 10 (a) и 2.5 keV (b). На рисунке штриховыми линиями представлены калибровочные сигналы от Al при токе 1 и 5 nA.

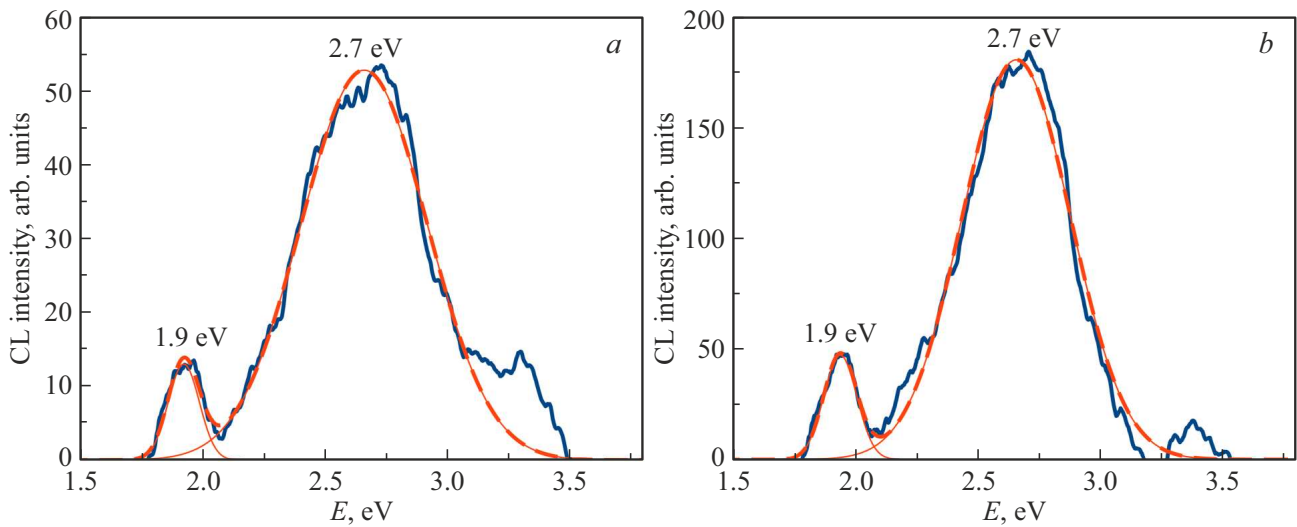
рис. 4, a, b. На этих рисунках приведены калибровочные сигналы, снятые на массивном образце Al при токах электронного зонда  $I_0 = 1$  и 5 nA для обеих энергий падающих электронов.

На рис. 4, a приведены зависимости сигнала с детектора отраженных электронов для кварцевого стекла  $I_{SiO_2}$ , а также тока с держателя образца  $I_{L+D}$  при облучении образца электронами с энергией 10 keV. Из кинетических характеристик тока  $I_{L+D}$  являющегося суммарным током утечки и смещения, и сигнала с детектора отраженных электронов следует, что время установления равновесного потенциала  $\tau_0 \approx 30-40$  s. В то же время при  $E_0 = 2.5$  keV состояние равновесия для представленных на рис. 4, b характеристик наступает приблизительно за то же время. При этом величина сигнала от детектора отраженных электронов для  $E_0 = 2.5$  keV сигнал ниже, чем калибровочное значение сигнала с алюминия на той же энергии, хотя при высокой энергии ( $E_0 = 10$  keV) сигнал выше, чем сигнал с алюминия в  $\sim 4$  раза. Такое различие вызвано вкладом ускоренных вторичных электронов в сигнал на энергии  $E_0 = 2.5$  keV [19]. Причина различий заключается в том что, SiO<sub>2</sub> вначале заряжается положительно. Действительно, для SiO<sub>2</sub> максимальное значение коэффициента вторичной электронной эмиссии  $\delta = 3.5$  при  $E_{0m} = 0.5$  keV, а энергия для незаряженного образца  $E_{02} = 4$  keV при которой полный коэффициент эмиссии  $\sigma = 1$ . Следовательно, при взятой энергии  $E_0 = 2.5$  keV  $\sigma > 1$  и происходит положительная зарядка образца в единицы или доли вольт. При этом ток с образца должен быть положительным, однако на рис. 4 этот ток отрицателен. Это говорит о том, что доминирующий вклад в величину тока с образца вносит ток утечки  $I_L$ , а не ток смещения  $I_d$ , этот слабый положительный потенциал в наших экспериментах не фиксируется. Но по мере увеличения дозы облучения образуются допоро-

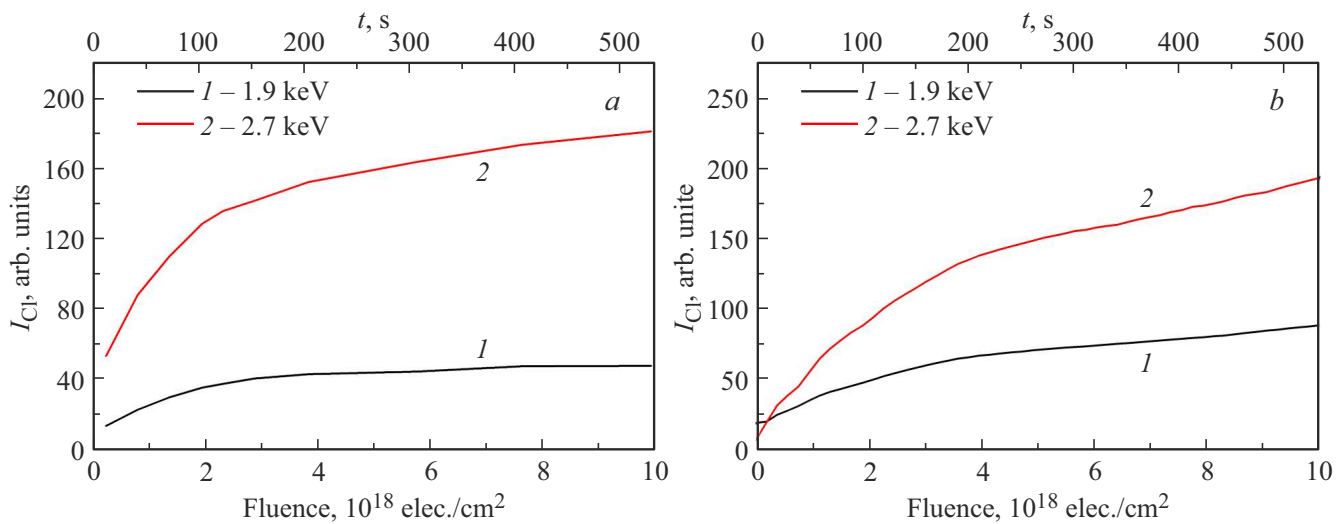
говые центры захвата свободных электронов в области  $R_0 > 20$  nm и образец начинает медленно заряжаться отрицательно (рис. 1, a). Процесс этот долговременный, так как сказывается довольно высокая проводимость SiO<sub>2</sub> кварцевого стекла. Ток утечки можно оценить по формуле  $\rho_r = \frac{V_s a^2}{I_L d}$ , где  $\rho_r$  — удельное сопротивление,  $a$  — сторона облучаемой области (cm),  $d$  — толщина образца. В нашем случае  $+V_s = 1$  V,  $d = 1$  mm,  $a = 1$  mm должно быть  $I_L = 10^{-9}$  A, чего не наблюдается. Следовательно, электроны из зоны облучения не доходят до подложки образца, а растекаются по всему образцу, формируя слабую объемную плотность отрицательных зарядов. Со временем, по мере образования глубоких радиационных центров удельное сопротивление в месте облучения возрастает на порядки величин, а следовательно,  $I_L$  стремится к нулю, а  $-V_s$  медленно возрастает, что подтверждает характеристика  $V_s(t)$  на рис. 1, a. Возможно, при энергии  $E_0 = 5$  keV и больше рассмотренные процессы ускоряются во много раз уже в начальные моменты облучения.

#### 4. Обсуждение результатов

Для понимания структурных изменений в кварцевых стеклах в процессе зарядки были сняты катодоллюминесцентные спектры при энергии падающего электронного пучками с энергиями  $E_0 = 5$  и 15 keV. На рис. 5 представлены спектры катодоллюминесценции кварцевого стекла в зависимости от времени облучения электронами с энергией  $E_0 = 5$  keV. В спектре катодоллюминесценции кварца наблюдаются две основные полосы люминесценции, имеющие максимумы интенсивности на энергии 2.7 eV (длина волны 460 nm) и 1.9 eV (650 nm), которые могут быть интерпретированы как излучение собственных дефектов.



**Рис. 5.** Спектры катодолуминесценции кварцевого стекла под пленкой золота через 11 s после начала облучения (1) и через 530 s (2). Спектры сняты при  $E_0 = 5$  keV.



**Рис. 6.** Динамика интенсивности линий катодолуминесценции, связанных с немостиковым атомом кислорода (линия 1) и с двухкоординированным атомом кремния (линия 2) от флюенса электронов (времени облучения) для энергии первичного пучка  $E_0 = 5$  и 15 keV. Плотность тока  $j \sim 3 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

Действительно, положение наблюдаемой нами линии при энергии 1.9 eV (длина волны 650 nm) в соответствии с литературными данными [20,21] связана с излучением дырочного центра немостикового атома кислорода ( $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$ ). Немостиковый атом кислорода представляет собой один из дефектов комплементарной пары элементарных собственных дефектов кристалла кварца, образующихся в результате разрыва кремний-кислородной связи. Второй дефект этой пары — трехкоординированный атом кремния — в результате взаимодействия с падающими электронами может быть преобразован в двухкоординированный атом кремния ( $=\text{Si}^{\cdot}$ ), характеризующийся двумя полосами люминесценции с энергиями 2.7 eV и 4.4 eV [20–22]. При этом трехкоординированный

кремний — так называемый  $E'$ -центр — является хорошо изученным парамагнитным не люминесцирующим центром.

Такие дефекты вызваны оборванными связями, когда орбитали соседних атомов не перекрываются из-за возникновения смещения атомов кислорода и кремния на такое расстояние, что длина связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  становится больше 3.2 eV, т.е. связь между соседними тетраэдрами разрушается. При этом на свободную кремниевую связь может захватываться электрон, а на кислородную — дырка [23]. Для разрыва регулярной сетки связей кварцевого стекла необходима энергия, превышающая энергию химической связи и составляющей примерно 8–9 eV, что существенно меньше энергии,

необходимой для образования дефектов при упругом взаимодействии.

В процессе облучения электронным пучком наблюдается рост интенсивности линий катодоллюминесценции (рис. 6), связанных с немостиковым атомом кислорода (1.9 eV) и с двухкоординированным атомом кремния (2.7 eV). Аналогичный рост интенсивности люминесценции при электронном облучении впервые был обнаружен для иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, в работе [24]. В этой работе указано, что рост сигнала катодоллюминесценции может быть связан с заполнением конкурирующих безызлучательных центров. Действительно, по мере заполнения безызлучательных центров, все больше электронов, будут участвовать в излучательной рекомбинации, что приведет к росту интенсивности катодоллюминесцентного сигнала. Захват электронов на безызлучательные ловушки должен приводить к накоплению заряда и, как следствие, росту поверхностного потенциала. Однако, как показывают наши эксперименты (см. рис. 1), даже при незначительном росте потенциала поверхности наблюдается рост как интегрального сигнала катодоллюминесценции, так и катодоллюминесцентных линий, связанных с немостиковым кислородом (линия 1.9 eV) и двухкоординированным атомом кремния (2.7 eV). Такой рост интенсивностей катодоллюминесценции при заметном замедлении роста поверхностного потенциала (для 5 keV он не меняется около 60–80 s) может быть объяснен ростом числа люминесцентных центров. Рост интенсивности катодоллюминесценции указывает на увеличение дефектов — люминесцентных центров, и соответствующее увеличение комплементарных им дефектов — глубоких, способных захватывать электроны. К таким дефектам, возможно, относится  $E'$ -центр, а накопление электронов на такие центры приводит к дальнейшему росту потенциала поверхности — т. е. к процессу зарядки.

Также в работе [24] для иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом, наблюдался эффект памяти — интенсивность катодоллюминесценции области, ранее облученной электронами, при повторном облучении заметно превышала интенсивность ранее не облученной области. При этом, как было отмечено в этой работе, такой эффект памяти сохранялся на протяжении длительного времени. Подобный эффект памяти интенсивности катодоллюминесценции наблюдался для кварца в наших экспериментах. Скорее всего, в процессе радиационной электризации кварца возможна комбинация обоих этих механизмов увеличения интенсивности люминесценции. Наряду с накоплением заряда на конкурирующих безызлучательных ловушечных центрах, возможно образование дополнительных излучательных дефектов (двухкоординированного атома кремния и немостикового атома кислорода) и комплементарных безызлучательных дефектов ( $E'$ -центра), о чем свидетельствует долговременная стадия процесса зарядки кварца при электронном облучении.

## 5. Заключение

Процесс радиационной электризации кварцевых стекол состоит из двух стадий. Кратковременная стадия зарядки — образец за единицы секунд заряжается до высокого значения потенциала, что может быть объяснено накоплением заряда на исходные ловушечные центры, содержащиеся в кварце. Следующая за ней долговременная составляющая может быть вызвана генерацией ловушечных центров захвата электронов. В исследуемых образцах кварца такими центрами захвата могут являться трехкоординированные атомы кремния ( $E'$ -центр).

Наличие двух стадий процесса зарядки подтверждено двумя разными методами определения поверхностного потенциала — электронно-спектрометрическим и по сдвигу высокоэнергетической тормозной границы рентгеновского излучения, а также методом регистрации отраженных электронов совместно с ускоренными вторичными электронами от диэлектрика в процессе зарядки. При этом замедление роста поверхностного потенциала для низких значений падающей энергии ( $E_0 \leq 5$  keV) может быть объяснено положительной зарядкой поверхности или растеканием заряда в виду относительно малого сопротивления кварцевых стекол. Дальнейшее накопление зарядов будет происходить при захвате электронов на вновь созданные относительно глубокие ловушки.

Несмотря на рост потенциала поверхности и вызванное им уменьшение падающей энергии, наблюдается преимущественно рост интенсивности катодоллюминесцентного сигнала. Такой рост интенсивности может быть вызван ростом числа люминесцирующих дефектов в кварце — двухкоординированного атома кремния или немостикового атома кислорода, что подтверждает рост катодоллюминесцентного сигнала при снижении темпа накопления поверхностного потенциала. В некоторых случаях также не исключен механизм роста катодоллюминесцентного сигнала за счет накопления заряда на конкурирующих безызлучательных ловушечных центрах.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00083, <https://rscf.ru/en/project/23-22-00083/>

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.I. Ojovan, B.E. Burakov, W.E. Lee. J. Nucl. Mater. **501**, 162 (2018).
- [2] Л.С. Новиков. Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов. Университет. книга, М. (2010). 192 с.



- [3] J. Cazaux. *J. Appl. Phys.* **89**, 8265 (2001).
- [4] A. Melchinger, S. Hofmann. *J. Appl. Phys.* **78**, 6224 (1995).
- [5] N. Cornet, D. Goeriot, C. Guerret-Piccourt, D. Juve, D. Treheux, M. Touzin, H.-J. Fitting. *J. Appl. Phys.* **103**, 064110 (2008).
- [6] Э.И. Рау, А.А. Татаринцев. *ФТТ* **63**, 4, 483 (2021). [E.I. Rau, A.A. Tatarintsev. *Phys. Solid State* **63**, 4, 574 (2021)].
- [7] E.I. Rau, A.A. Tatarintsev. *J. Appl. Phys.* **132**, 184102 (2022). doi.org/10.1063/5.0104628
- [8] J.P. Vigouroux, J.P. Duraud, A. Le Moel, C. Le Gressus, D.L. Griscom. *J. Appl. Phys.* **57**, 12, 5139 (1985). DOI: 10.1063/1.335247.
- [9] K.H. Oh, C.K. Ong, B.T.G. Tan, G. Le Gressus. *J. Appl. Phys.* **74**, 11, 6859 (1993). DOI: 10.1063/1.355087.
- [10] H. Gong, C.K. Ong. *J. Appl. Phys.* **75**, 11, 449 (1994). DOI: 10.1063/1.355873.
- [11] K.H. Oh, C. Le Gressus, H. Gong, C.K. Ong, B.T.G. Tan, X.Z. Ding. *J. Appl. Phys.* **74**, 2, 1250 (1993). DOI: 10.1063/1.354928.
- [12] B. Askri, K. Raouadi, R. Renoud, B. Yangui. *J. Electrostat.* **67**, 695 (2009). DOI: 10.1016/j.elstat.2009.03.006.
- [13] S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, A. Hadjadj, J.M. Patat, Z. Fakhfakh. *J. Appl. Phys.* **108**, 093705 (2010). DOI: 10.1063/1.3499692.
- [14] S. Fakhfakh, O. Jbara, M. Belhaj, Z. Fakhfakh, A. Kallel, E.I. Rau. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **21**, 137 (2003). DOI: 10.1051/epjap.
- [15] H.-J. Fitting, T. Barfels, A. von Czarnowski, A.N. Trukhin. *Mater. Sci. Eng. B* **71**, 109 (2000).
- [16] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *Scanning* **29**, 92 (2007).
- [17] E.I. Rau, A.A. Tatarintsev, V.V. Khvostov, V.E. Yurasova. *Vacuum* **129**, 142 (2016).
- [18] H.J. Fitting. *J. Electr. Spectr. Rel. Phemom.* **136**, 3, 265 (2004). DOI: 10.1016/j.elspec.2004.04.003
- [19] С.В. Зайцев, Е.Ю. Зыкова, Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, В.А. Киселевский. *ПТЭ* **6** (2023).
- [20] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [21] H.-J. Fitting, T. Barfels, A.N. Trukhin, B. Schmidt. *J. Non-Cryst. Solids* **279**, 51 (2001).
- [22] L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara. *Rad. Measurements* **135**, 106373 (2020).
- [23] B. Balland. „Defects in silica films“ in „Instabilities in silicone devices“/ Ed. G. Barbottin, A. Vapaille. North-Holland. (1986). P. 101–153.
- [24] К.Н. Орехова, А.Н. Трофимов, М.В. Загорянская, В. Стренк. *Оптика и спектроскопия* **120**, 6, 956 (2016).

Редактор К.В. Емцев