

06;07;10

Люминесценция нанопористых силикатных стекол после электронного облучения

© О.В. Андреева, О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: aisidorov@qip.ru

Поступило в Редакцию 24 января 2011 г.

Экспериментально показано, что „точечное“ облучение электронами нанопористого силикатного стекла приводит к появлению либо значительному усилению люминесценции всего образца в спектральных интервалах 500–700 nm и 900–950 nm. Эффект связан с частичным восстановлением SiO_2 и H_xSiO_y электронами при их растекании по сквозным порам стекла и с увеличением количества связей Si–H и Si–OH.

Изучение люминесценции наночастиц SiO_2 [1,2], Si [3], гидрогенизированного аморфного кремния ($\alpha\text{-Si:H}$) [4] и нанопористого кремния [5] позволяет не только получить представление о составе и структуре этих материалов, но и имеет практическое значение при разработке источников света, люминесцентных химических и биосенсоров, устройств оптоэлектроники и солнечной энергии. В настоящей работе показано, что облучение электронами силикатных нанопористых стекол приводит к появлению интенсивной люминесценции в видимой и ближней ИК областях спектра.

Нанопористые стекла (NPG) были изготовлены в СПб ГУ ИТМО [6]. Исследовались два типа образцов NPG — со средним размером пор 7 nm (NPG7) и 17 nm (NPG17). Поры образуют сквозные каналы во всем объеме стекла. Каркас стекла на 91–95% состоит из SiO_2 . В случае NPG7 поры содержат наночастицы вторичного кремнезема (H_xSiO_y), за счет которых уменьшается эффективный размер пор. Объемная концентрация пор в NPG7 и NPG17 составляла 22 и 52% соответственно. Образцы представляли собой бесцветные круглые ($\varnothing 20$ mm) или прямоугольные пластины 10×20 mm толщиной 1 mm.

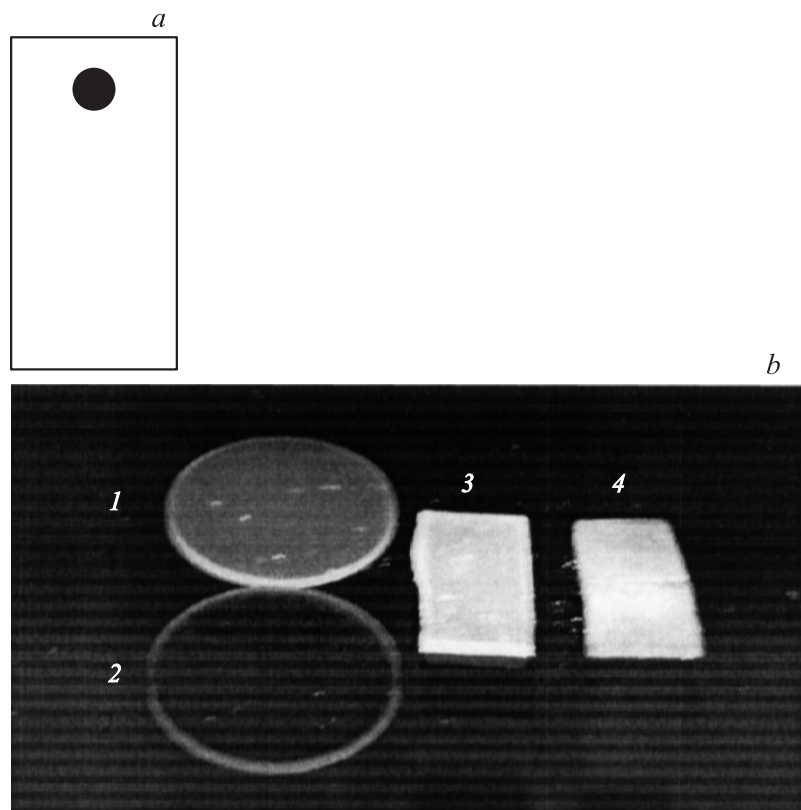


Рис. 1. *a* — положение пучка на поверхности образца при облучении электронами; *b* — люминесценция образцов при возбуждении УФ излучением с $\lambda = 365$ nm. 1, 2 — NPG7 и NPG17 соответственно, до облучения электронами; 3, 4 — NPG7 и NPG17 соответственно, после облучения электронами.

До электронного облучения в NPG17 люминесценция отсутствовала. В некоторых образцах NPG7 наблюдалась слабая люминесценция, которая исчезала после отжига на воздухе (500°C , 1 h).

Облучение электронами проводилось на сканирующем сильноточном электронном микроскопе JEVD-2 с энергией электронов $E = 20$ keV. Электронный пучок фокусировался в пятно диаметром 2 mm

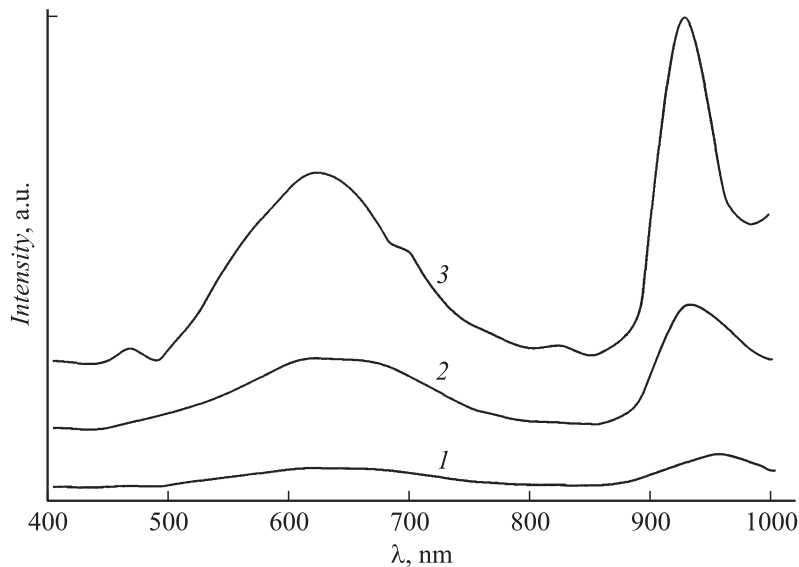


Рис. 2. Спектры люминесценции. 1 — NPG7 до облучения электронами; 2, 3 — NPG17 и NPG7 соответственно, после облучения электронами. Возбуждение: $\lambda = 365$ nm.

вблизи края пластины (рис. 1, *a*). На образцы не наносилась металлическая пленка, обычно используемая для снятия заряда с поверхности. Сток электронов происходил по сквозным порам стекла на заземленную подложку. Плотность электронного тока и доза облучения непосредственно в зоне облучения составляли $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $20 \text{mC}/\text{cm}^2$ соответственно. Время облучения было равно 400 s. Облучение проводилось при комнатной температуре, однако расчет показывает, что при $E = 20 \text{keV}$ и $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ приповерхностный слой стекла толщиной $1 \mu\text{m}$ нагревается электронным пучком до $120\text{--}150^\circ\text{C}$.

После облучения электронами исходно бесцветные образцы приобрели желто-коричневую окраску по всей поверхности и объему. Под действием УФ излучения ($\lambda = 365 \text{nm}$) в облученных образцах возникает интенсивная желто-оранжевая люминесценция, наблюдаемая визуально (рис. 1, *b*). Люминесценция наблюдается по всей поверхности и объему образцов. Непосредственно в области воздействия электронного

пучка интенсивность люминесценции ниже, чем в остальных областях образцов. На рис. 2 показаны спектры люминесценции облученных образцов NPG7 и NPG17 и для сравнения необлученного NPG7. На спектрах наблюдаются две полосы люминесценции в спектральных интервалах 500–700 nm и 900–980 nm.

Подобные спектры люминесценции характерны для α -Si:H и нанопористого кремния [4,5]. Их появление связано с радикалами Si-H и Si-OH [7]. Люминесценция наночастиц кремния наблюдается в красной области спектра и связана с излучательными межзонными переходами [3]. При облучении NPG пучком электронов происходят следующие процессы. Электроны по сквозным порам растекаются по всему объему образца, теряя при этом энергию, и в конечном счете стекают в заземленную подложку. При этом может происходить размножение электронов за счет аномальной вторичной электронной эмиссии, которая возникает в пористых диэлектриках [8]. Электроны взаимодействуют со стенками пор и наночастицами вторичного кремнезема и восстанавливают оксиды кремния согласно ряду: SiO_2 – Si_2O_3 – Si_3O_4 – SiO – Si . Аналогичные процессы с образованием наночастиц Ge наблюдались при облучении электронами германатных стекол [9]. Низшие оксиды кремния имеют окраску от желтой до темно-коричневой и черной [10]. Это приводит к наблюдаемому изменению окраски облученных образцов. Энергия разрыва связи в реакциях $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$ и $\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{O}$ составляет 4.8 и 8.23 eV соответственно [10]. Это позволяет оценить энергию электронов внутри пор. На стенках пор могут присутствовать следы воды, а во вторичном кремнеземе в NPG7 — водород. Воздействие электронов приводит к образованию связей Si-H и Si-OH, вызывающих интенсивную люминесценцию. Большая интенсивность люминесценции NPG7 указывает на роль наночастиц вторичного кремнезема, легко восстанавливаемого электронами и являющегося источником водорода и радикалов OH. Уменьшение яркости люминесценции вблизи поверхности образца непосредственно в области воздействия электронного пучка связано с разрывом связей Si-H и Si-OH и уходом летучих компонент из пор в вакуум.

Таким образом, восстановительные реакции, происходящие в объеме NPG при облучении электронами, приводят к появлению низших оксидов кремния, а также α -Si:H и α -Si:OH, вызывающих интенсивную объемную люминесценцию образцов в видимой и ИК областях спектра.

Список литературы

- [1] *Chang H.J., Chen Y.F., Lin H.P., Mou C.Y.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3791.
- [2] *Jakob A.M., Schmedake T.A.* // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 3173.
- [3] *Cen Z., Xu J., Liu Y., Li W., Xu L., Ma Z., Huang X., Chen K.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 163 107.
- [4] *Меден А., Шо М.* Физика и применение аморфных полупроводников. М.: Мир, 1991. 670 с.
- [5] *Faucher P.M.* // Sel. Top. Quant. Electron. 1998. V. 4. P. 1020.
- [6] *Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р. Парамонов А.А., Кушнарченко А.П.* // Оптич. журн. 2005. Т. 72. № 12. С. 37.
- [7] *Guerra R., Ossicini S.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 245 307.
- [8] *Лорикян М.П.* // УФН. 1995. Т. 165. № 11. С. 1323.
- [9] *Jiang N., Qiu J., Spence J.C.H.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 143 112.
- [10] *Физико-химические свойства окислов.* Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1978. 472 с.