

Seminārs CFI 2010-11-23

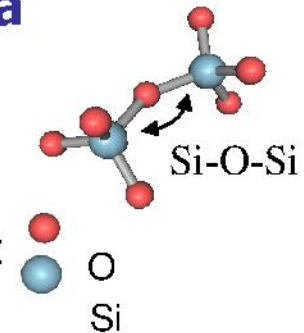
Valsts pētījumu programmas IMIS 1. projekta darba uzdevumi #1 un #2 2010.gadā

- 1) Noskaidrot norauto skābekļa saišu optiskās absorbcijas parametrus SiO_2 stiklos optiskajiem elementiem darbam spektra vakuuma-ultravioletajā daļā. (1 raksts starpt. citējamā žurnālā).
(CFI grupa: Amorfo materiālu spektroskopijas laboratorija, L.Skuja, A.Siliņš et al.)
- 2) Ūdeņradi saturošas plazmas temperatūras noteikšana ar divām dažādām metodēm un temperatūras ietekmes novērtējums SiO_2 stiklu virsmas modifikācijai (LU ASI) - (1 uzstāšanās starpt. konferencē)
(LU ASI grupa: A.Skudra, Z.Gavare et al.)

Pētījumu tēmas izvēle: kāpēc tika pētīta stiklveida SiO_2 UV caurlaidība.

- Nepieciešami optiskie materiāli ar augstu caurlaidību tālajā ultravioletajā daļā. Pielietojumi: ultravioletā optika, gāzu izlādes lampas, litogrāfija, lāzeru pielietojumi medicīnā, materiālu apstrāde un lāzerablācija, visi procesi, kuros lieto augstas jaudas lāzerus (daudzfotonu procesi)
- Stiklveida SiO_2 -("kvarca stikls") - vienīgais stiklveida materiāls ar platu aizliegto spraugu un augstu UV un vakuuma UV caurlaidību
- SiO_2 stikla caurlaidību UV daļā ierobežo defektu ģenerācija (norautās Si-O saites, vakances/starpmezglu atomi, piemaisījumi).
- Daudzu defektu optiskās īpašības ir noskaidrotas, bet situācija dziļajā UV (>5eV) un vakuuma UV (>6.5 eV) ir neskaidra
- SiO_2 stikla mijiedarbība ar karstu un VUV fotonus izstarojošu plazmu ievērojami ietekmē gāzu izlādes lampu parametrus un ilgmūžību. Nepieciešams izprast procesus, kas notiek uz plazmas/ SiO_2 virsmas.

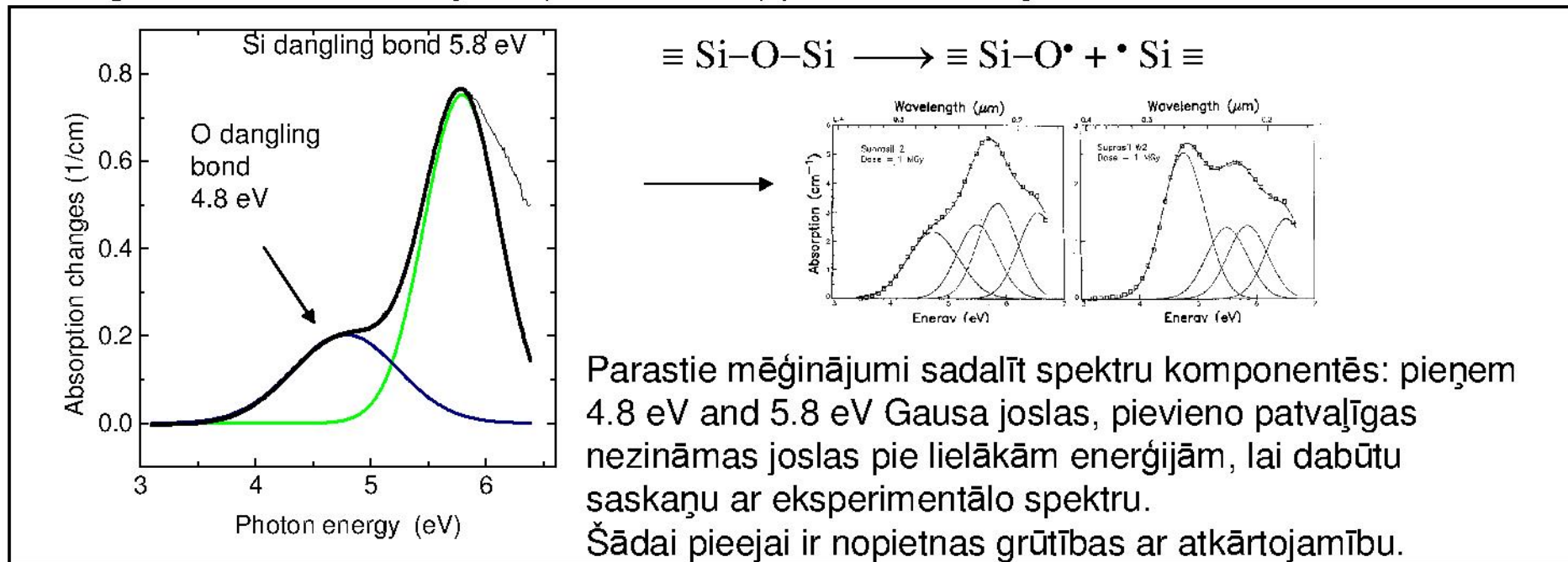
Kāds ir norauto skābekļa saišu centru SiO₂ stiklā UV optiskās absorbcijas spektrs? (LU CFI grupa)



Ir labi zināms, ka šie centri dod UV optiskās absorbcijas josla, ko var aproksimēt ar Gausa joslu ar maksimumu pie 4.8 eV un pusplatumu (fwhm) 1.05...1.08 eV.

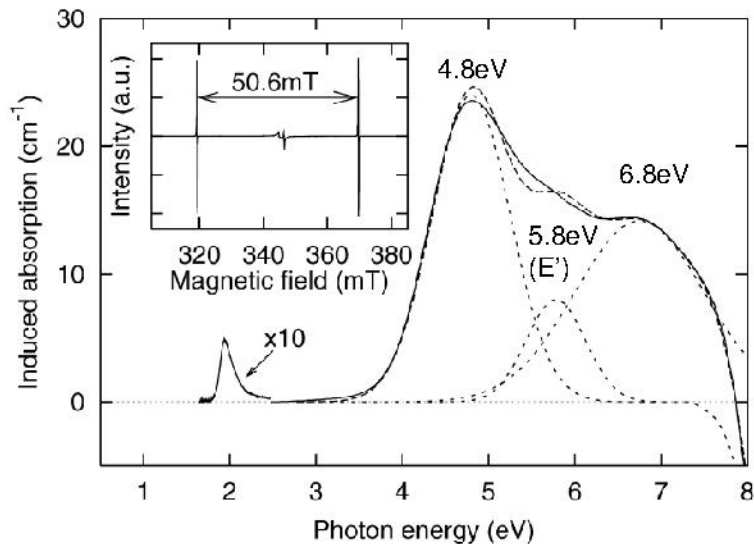
Grūtības radošā problēma:

Skābekļa norautās saites SiO₂ stiklos praktiski nekad neeksistē vienas pašas - tās vienmēr ir kopā ar Si norautajām saitēm (E' centriem), kuriem ir stipra absorbcijas josla pie 5.8 eV. Skābekļa norauto saišu ieguldījumu pie šīs un augstākām enerģijām ir grūti novērtēt dažādu joslu (arī nezināmu) pārklāšanās dēļ.



Skābekļa norauto saišu absorbcijas parametri enerģijām virs 5.5 eV nav noskaidroti

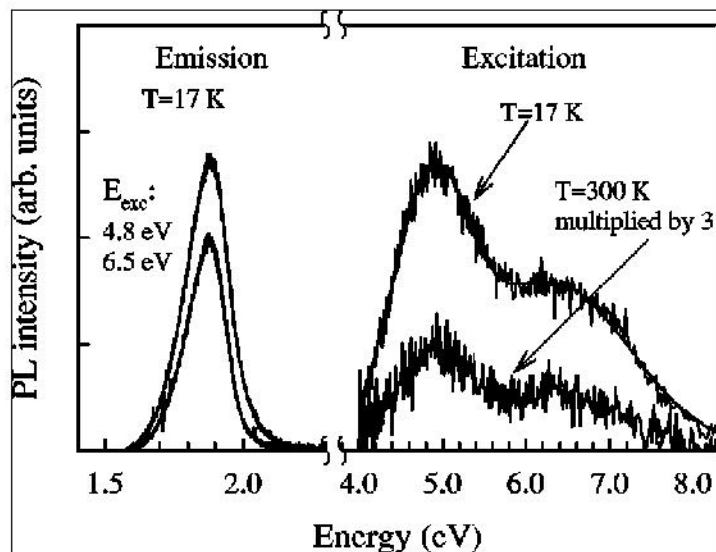
Pazīmes, kas norāda uz augstākas enerģijas absorbcijas (6.4..6.8 eV) joslas eksistenci skābekļa norautaujai saitei SiO₂ stiklā



Optical absorption spectrum of wet silica, irradiated by F₂ – laser (7.9 eV) and measured at liquid nitrogen temperature without warmup indications of a 6.8 eV band

H.Hosono, K.Kajihara *et al.*

Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO₂ glass. Solid State Comm. 122,117(2002).



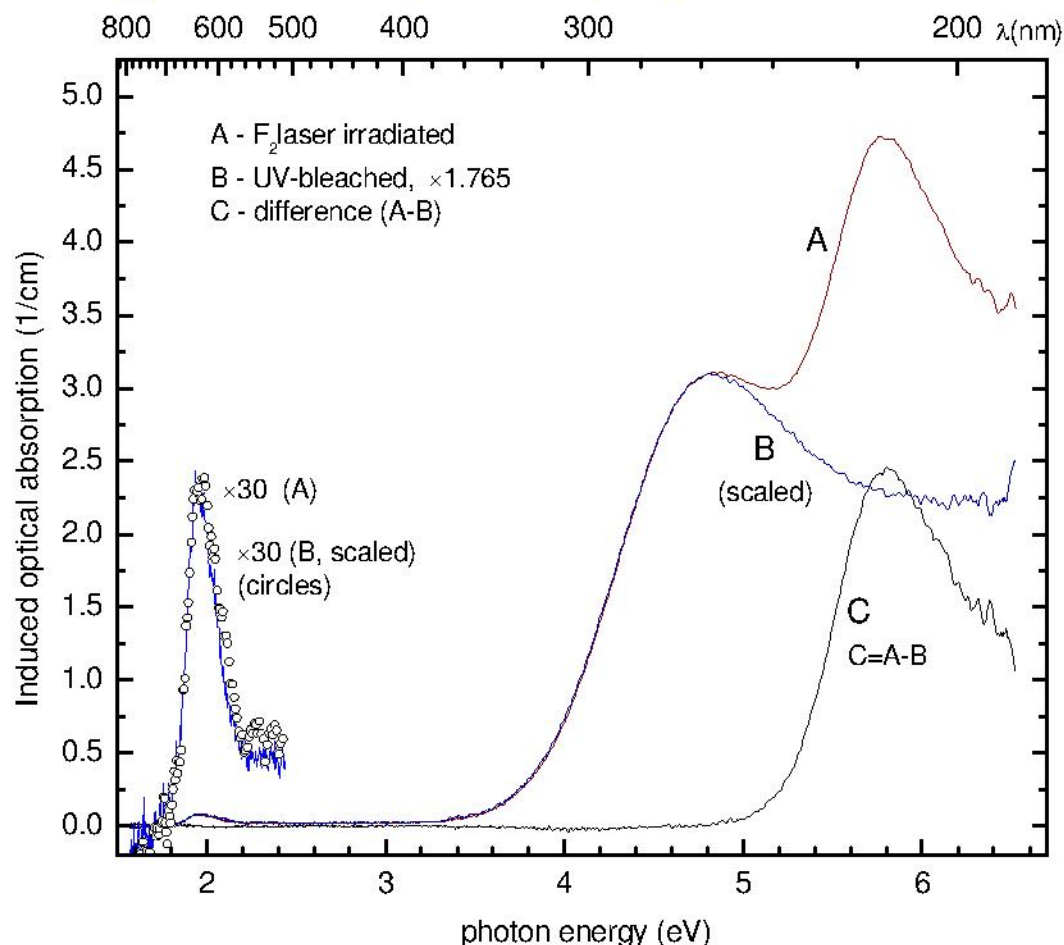
Excitation spectra of 1.9 eV photoluminescence of NBOHC – indications of 6.4 eV band

M. Cannas, F.M. Gelardi

Vacuum ultraviolet excitation of the 1.9-eV emission band related to nonbridging oxygen hole centers in silica, PRB 69 153201 (2004)

Skābekļa norauto saišu centra optiskā absorbcijas josla noteikti eksistē 6.4..6.8 eV rajonā, bet tās forma un parametri nav zināmi

Skābekļa norauto saišu optiskās absorbcijas spektrs F_2 – lāzera (7.9 eV) apstarotā un UV-balinātā SiO_2 stiklā

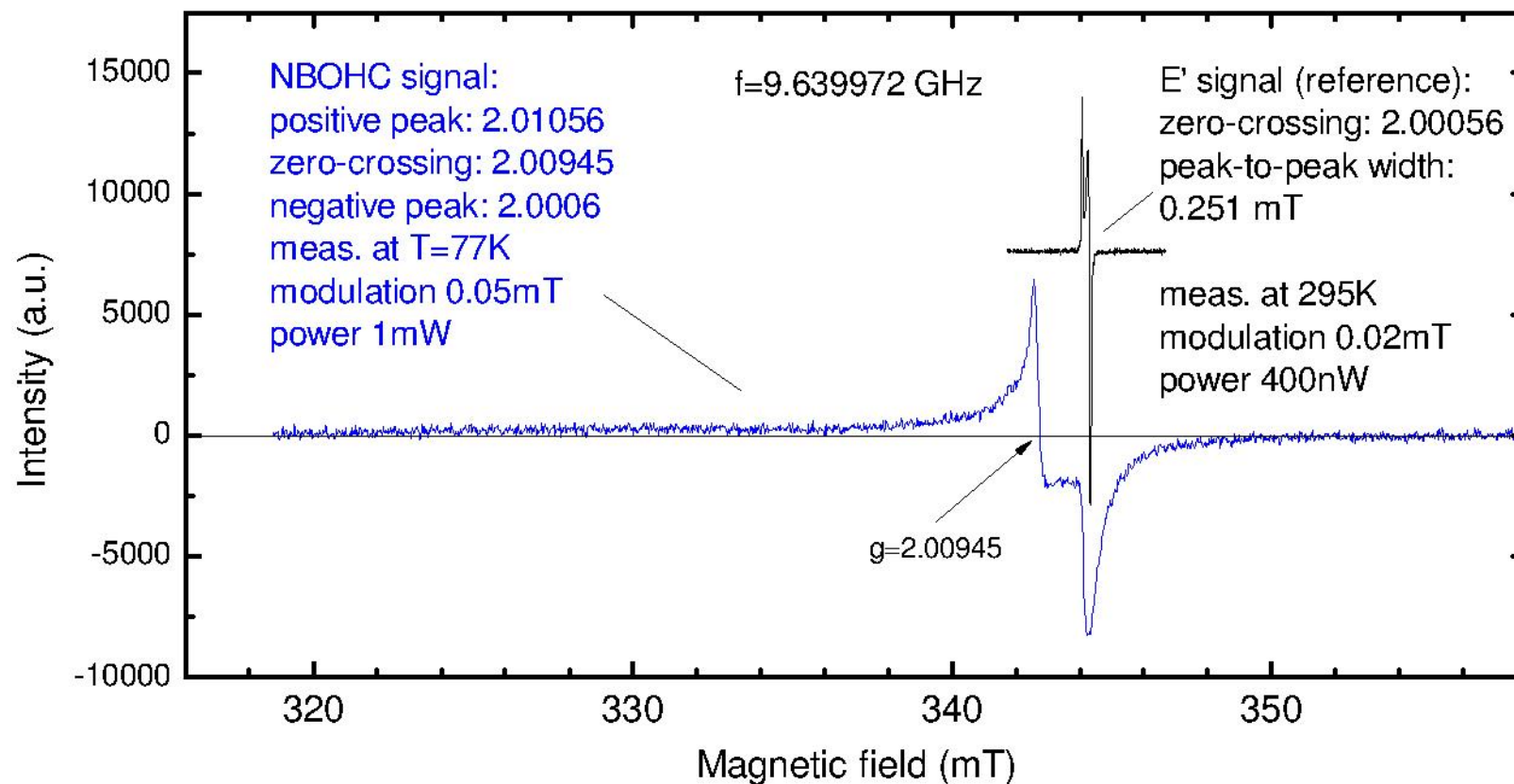


Spektrs "B" (zilā krāsā) ir iespējams kandidāts NBOHC optiskajai absorbcijai

Optiskās absorbcijas spektri silanolgrupas saturošam SiO_2 stiklam, kas pie šķidra slāpekļa temperatūras ir apstarots ar fluora lāzera, un kas ir mērīti pēc uzsildīšanas līdz istabas temperatūrai (A) un pēc sekojošas izgaismošanas ar ultravioleto gaismu (B).

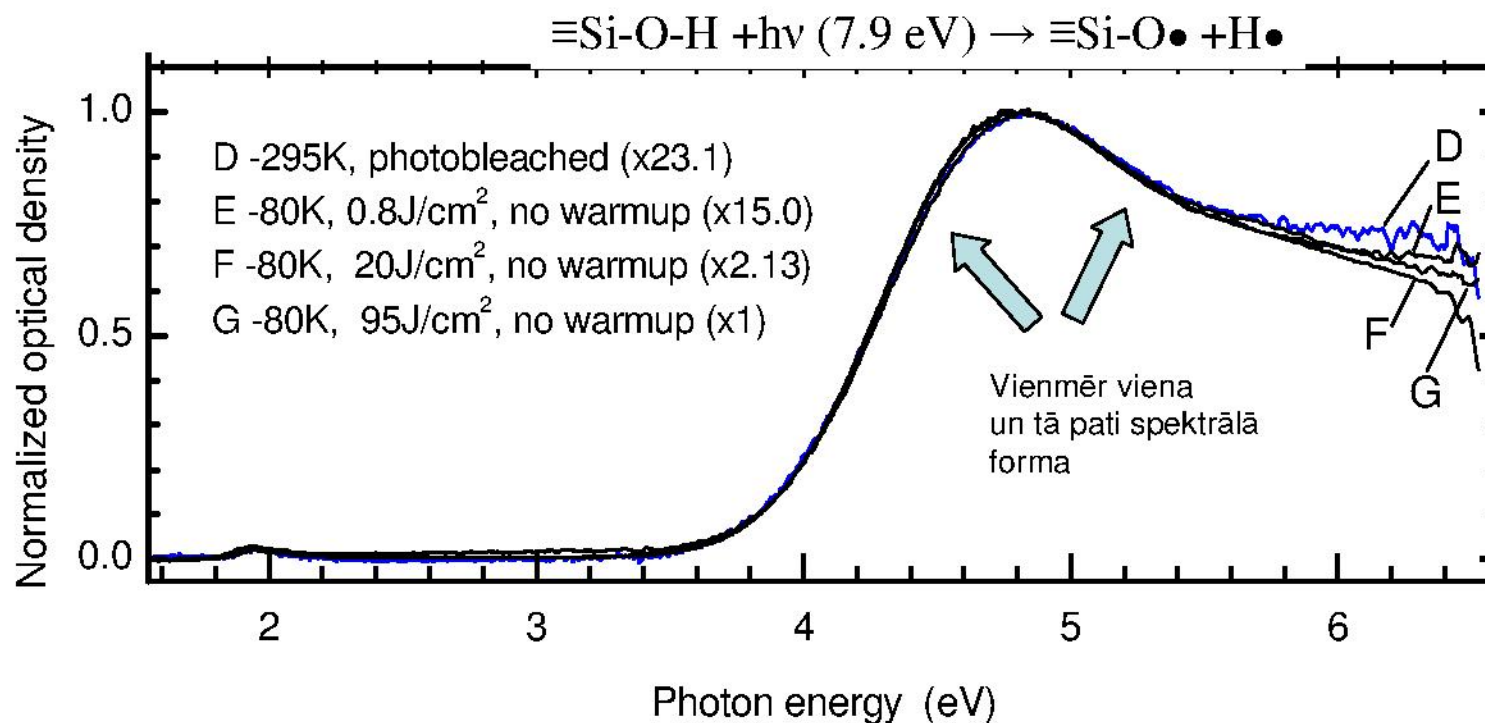
Spektrs (B) ir reizināts ar konstanti(B), kas piemeklēta tā, lai tas sakristu ar spektru (A) 4.4-4.8 eV rajonā.

EPR spektri F_2 lāzera apstarotā + UV-balinātā SiO_2 stiklā: tikai skābekļa norautās saites, nav Si norauto saišu



SiO_2 stikla elektronu paramagnētiskās rezonanses spektrs, uzņemts pie šķidra slāpekļa temperatūras pēc apstarošanas ar fluora lāzeru un fotobalināšanas. Šajā spektrā praktiski nebija novērojami E' centri (silīcija norautās saites, koncentrācija $\leq 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Augšējais spektrs rāda silīcija norauto saišu spektru ar neitroniem apstarotā SiO_2 stiklā, kas šeit izmantots g-faktora kalibrēšanai.

Skābekļa norauto saišu centru domājamās optiskās absorbcijas spektra formas pārbaude, salīdzinot to ar fluora lāzeru apstarotu silanol-grupas saturošu SiO₂ stiklu absorbcijas spektriem, kas uzņemti pirms un pēc paraugu uzsildīšanas no 77 līdz 295 K

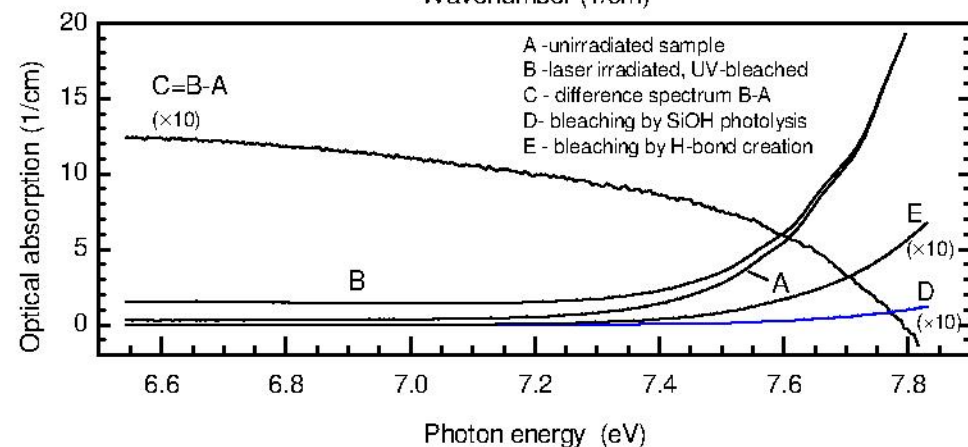
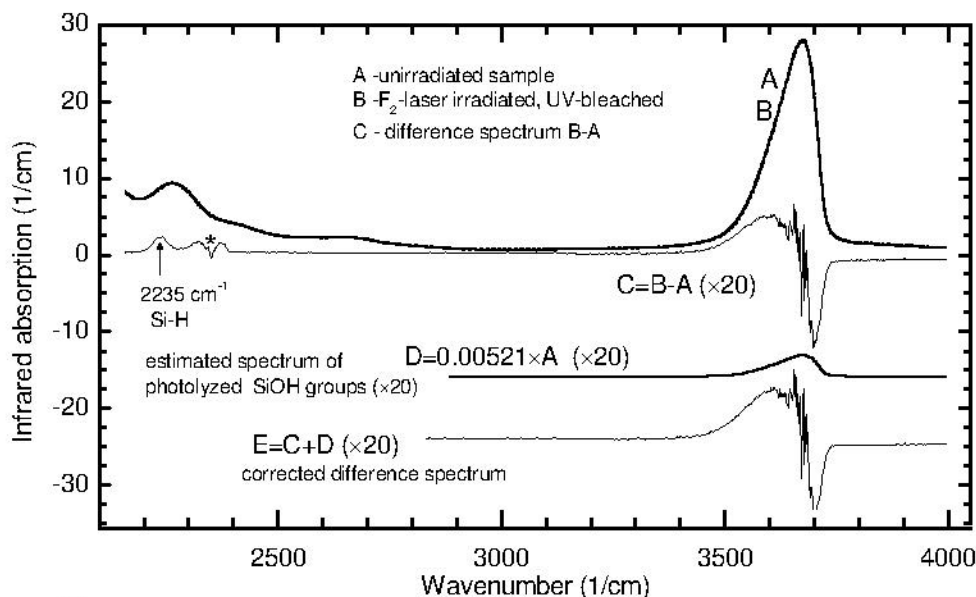


- Ideja: pēc stipras F₂ lāzera apstarošanas pie 80 K NBOHC norauto skābekļa saišu centriem jābūt dominējošā koncentrācijā
- Spektru forma nemainās, dažādos paraugos intensitātei mainoties >20 reizes ieskaitot paraugus ar nenozīmīgi mazu Si norauto saišu koncentrāciju.

Secinājums: UV absorbcijas kontinums atbilst skābekļa norauto saišu centram.

Norauto skābekļa saišu optiskās absorbcijas spektrs vakuuma UV rajonā: korekcijas, kas saistītas ar Si-OH grupu absorbcijas samazināšanos, kas notiek F₂ lāzera apstarošanas laikā

Absorbcijas spektrālās formas noteikšanu vakuuma UV (VUV) rajonā apgrūtina



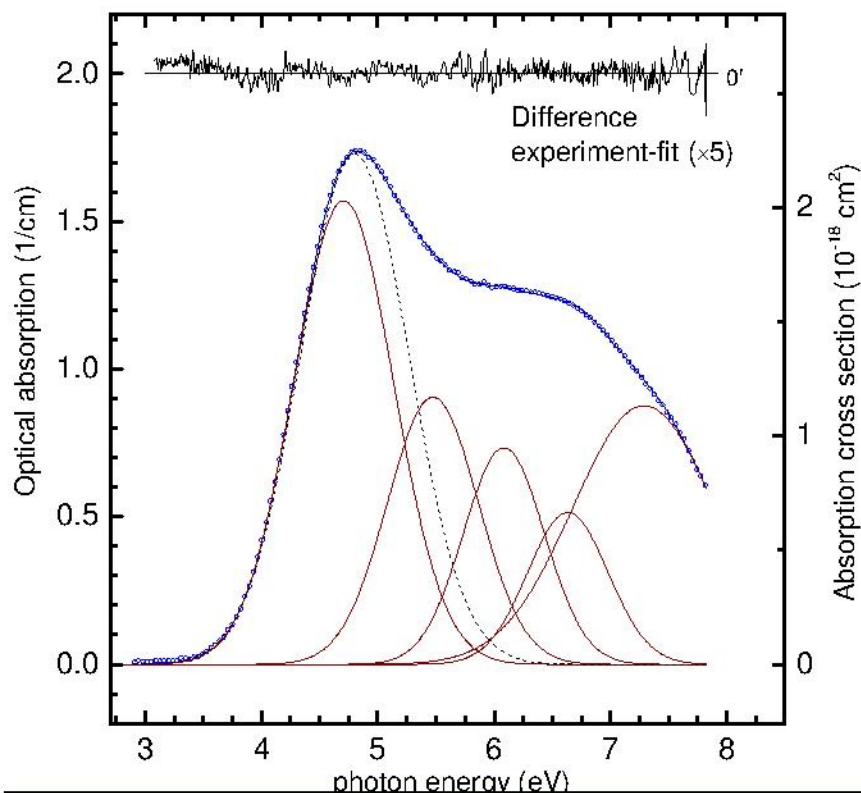
pārklāšanās ar SiOH grupu absorbciju, kuru samazina: Si-O-H grupu fotolīze un ūdeņraža saišu veidošanās lāzerapstarošanas dēļ

Nepieciešamās korekcijas VUV absorbcijai var noteikt no izmaiņām infrasarkanajos spektros:

- 1) fotolizēto silanolgrupu skaitu var noteikt no radīto Si-H grupu skaita;
- 2) saskaņā ar mūsu iepriekšējiem pētījumiem, eksistē empīriskā formula, kura saista izmaiņas VUV absorbcijā un SiOH infrasarkanajos spektros, veidojoties ūdeņraža saitei:

$$\alpha_{VUV} = \alpha_{3680} (ax + b + cx^{-1}), \quad x = \alpha_{3680} / \alpha_{3620}$$

Rezultāts: Skābekļa norauto saišu optiskās absorbcijas spektra "standarta forma" UV – VUV spektrālajā rajonā



Spectral shape of UV-VUV range optical absorption of NBOHCs (points) fitted by a sum of 5 Gaussian functions (solid lines). They serve merely as a convenient analytical representation of the experimental bandshape and are not necessarily associated with distinct electronic transitions at their respective peak energies.

The top trace shows magnified spectrum of the difference between the experimental spectrum and the fit.

The dashed line (peak at 4.80 eV, fwhm 1.10 eV) illustrates the commonly used representation of the low energy wing by a single Gaussian.

Skābekļa norauto saišu optiskā absorbcija UV-vakuuma-UV rajonā ir kvazinepārtraukta un nevar tikt sadalīta 2 Gausa līknēs, kā līdz šim tika uzskatīts. Spektrālajā analīzē šo 2 Gausa joslu vietā jālieto spektra tabulēta forma, vai - ērtāk- tā aproksimācija ar piemērotu analītisku funkciju. Rajonā 3..7.9 eV to ērti izdarīt ar 5 Gausa līkņu summu (ko raksturo 14 neatkarīgi skaitliski parametri)

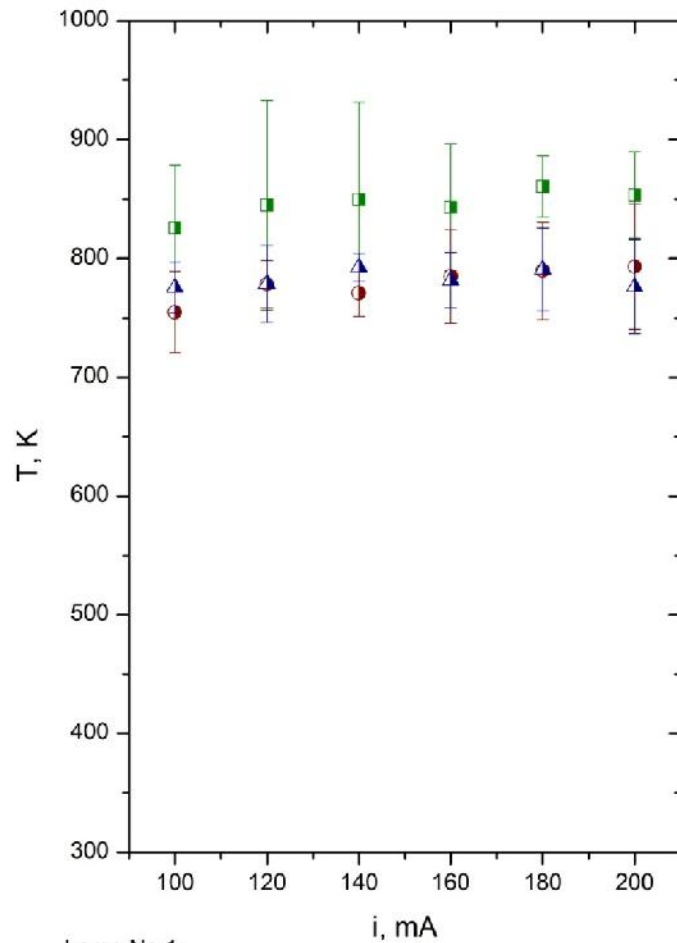
Ūdeņradi saturošas plazmas temperatūras noteikšana (LU ASI grupa)

- Tika noteikta plazmas temperatūra ar divām metodēm (1-no H₂ Fulcher- α joslas un 2-no OH radikāļa joslas pie 306,4 nm) trim lampiņām, kuru pildījums bija viens un tas pats, bet atšķirās to darbināšanas ilgums
- Tika pētīta plazmas temperatūras ietekme uz SiO₂ virsmas topogrāfiju.

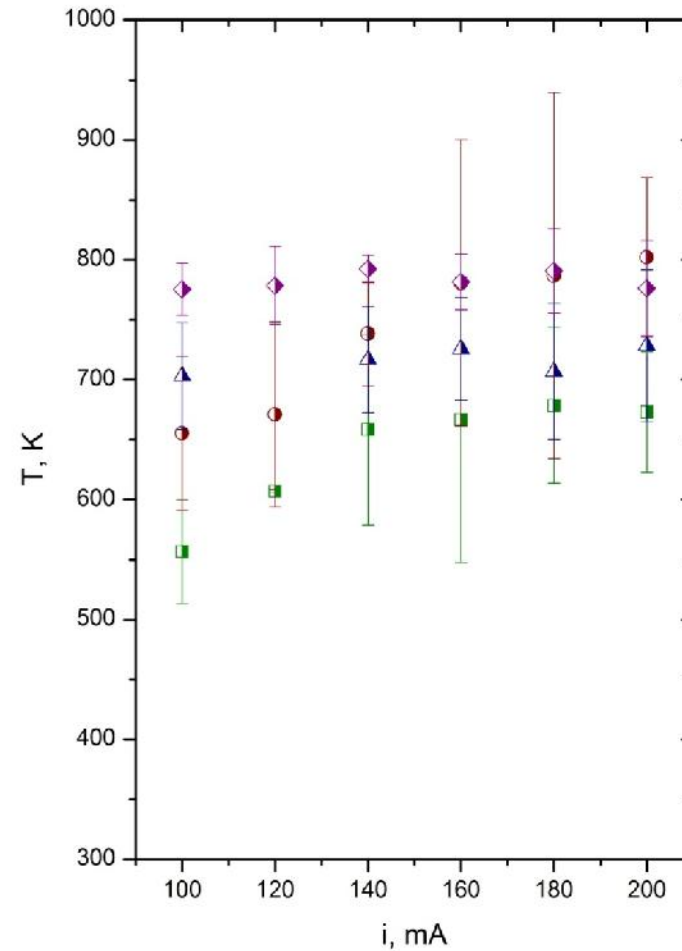
Plazmas temperatūras noteikšana, izmantojot H2 un OH rotācijas - vibrācijas joslas

T from Fulcher- α (0-0), (1-1) and (2-2)Q branches

Comparison between lamps

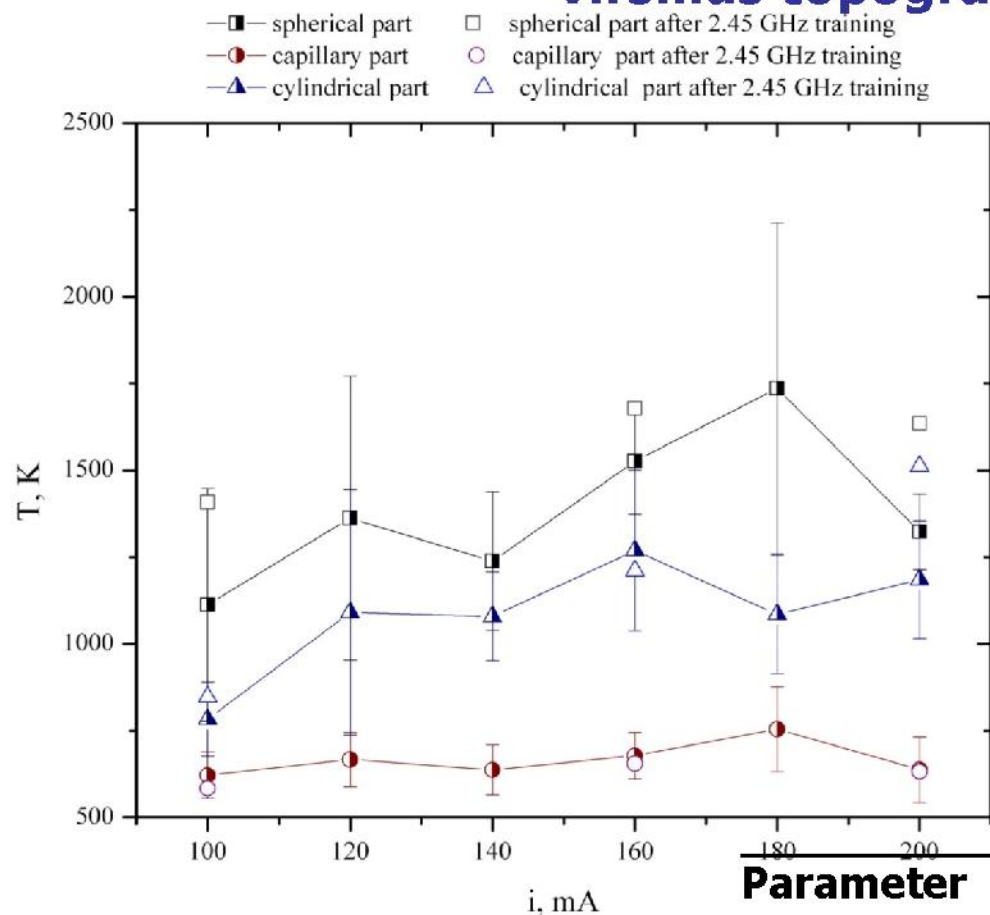


Lamp No. 1:
T from Fulcher- α band
■ $v(0-0)$
● $v(1-1)$
▲ $v(2-2)$



◆ Lamp No. 1 (Fulcher- α (2-2)Q)
● Lamp No. 2 (OH)
▲ Lamp No. 2 (Fulcher- α (2-2)Q)
■ Lamp No. 3 (OH)

Plazmas temperatūras saistība ar SiO₂ stikla lampas iekšējās virsmas topogrāfijas izmaiņām



Surface parameters for different parts of argon-hydrogen lamp, trained at 100 MHz

Virsmas izmaiņas ir lielākas lampas rajonos ar augstāku plazmas temperatūru

Parameter	Ar+H ₂ lamp (part 1)	Ar+H ₂ lamp (part 2)	Ar+H ₂ lamp (part 3)
Standard Deviation	<i>13.615 nm</i>	<i>21.810 nm</i>	<i>10.114 nm</i>
Max	<i>289.102 nm</i>	<i>142.243 nm</i>	<i>103.755 nm</i>
Min	<i>-39.260 nm</i>	<i>-63.376 nm</i>	<i>-22.387 nm</i>
Average Deviation	<i>4.068 nm</i>	<i>13.515 nm</i>	<i>4.007 nm</i>

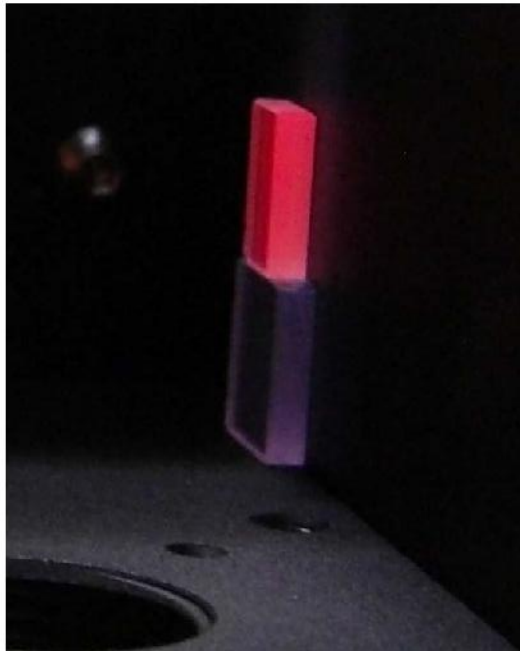
Publikācijas saistībā ar projekta uzdevumu izpildi:

Publicētie darbi:

1) L.Skuja, K.Kajihara, M.Hirano, H.Hosono, Visible-to-Vacuum-UV Range Optical Absorption Of Oxygen Dangling Bonds In Amorphous SiO₂. Phys. Rev. B, submitted.

2) Zanda Gavare, Madara Zinge, Eduards Gavars, Determination of argon-hydrogen high-frequency electrodeless plasma temperature using rotational spectra of hydrogen molecule and hydroxyl radical, In: abstracts of NordicPlasma 2010, Loen, Norway, June 6-9 (2010) p. 85

Paldies par uzmanību!



Raksturīgā norauto skābekļa saišu
sarkanā fotoluminiscence
SiO₂ stiklā UV eksimeru lāzerapstarošanas
laikā