

## СТРУКТУРА СПЕКТРІВ ЙОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КВАРЦОВОГО СКЛА, ЩО ЗБУДЖУВАЛАСЬ ЙОНАМИ ВОДНЮ

А. Бойченко, І. Мисюра, О. Калантар'ян, В. Журенко, С. Кононенко  
*Харківський Національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
просп. Академіка Курчатова, 31, м. Харків, 61108, Україна  
e-mail: ann.boychenko199@gmail.com*

(Отримано 31 травня 2018 р., в остаточному вигляді — 09 листопада 2018 р.)

У роботі проведено математичну обробку експериментальних спектрів йонолюмінесценції кварцового скла у видимому діапазоні довжин хвиль, отриманих під час опромінення швидкими йонами водню. Для аналізу спектрів застосовано процедуру фітування їхньої форми функціями Гаусса. Установлено наявність у спектрі зеленої смуги з центром близько 2.3 eV (536 nm). Інтенсивність цієї смуги зростає з накопиченням водню в зразку кварцового скла.

**Ключові слова:** кварцове скло, йонолюмінесценція, спектр, фітування функціями Гаусса.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.1701>

PACS number(s): 78.60.Hk

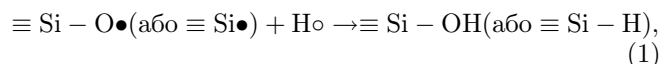
### I. ВСТУП

Взаємодія іонізуючого випромінювання з діелектриками та напівпровідниками супроводжується люмінесценцією в широкому спектрі електромагнітного випромінювання. Люмінесценцію кварцового скла широко вивчали протягом десятиліть у зв'язку з наявністю властивостей матеріалу, важливих для багатьох технічних застосувань. Різниця між йонним бомбардуванням та іншими типами збуджувального опромінення полягає у формуванні точкових дефектів високої щільності у зразку за рахунок значно більших питомих утрат йонів порівняно з іншими частинками. Форми спектрів для катодо-, йоно- та радіолюмінесценції дещо відрізняються, але для всіх цих способів збудження характерна наявність двох широких смуг люмінесценції у видимому діапазоні довжин хвиль: синя смуга з максимумом поблизу  $\lambda = 456$  nm (2.7 eV) і червона смуга з максимумом  $\lambda = 645$  nm (1.9 eV). Перша смуга пов'язана з наявністю у кварцовому склі таких дефектів, як киснева вакансія (в англійській літературі застосовують термін ODC — oxygen deficient centers) або E'-центри, а червона смуга — з дефектом типу немісткового кисню [1]. Доцільно зазначити, що під час йонолюмінесценції інтенсивність синьої смуги значно більша, ніж червоної. У деяких працях дослідники вказували на наявність ще однієї смуги з максимумом поблизу 536 nm (зеленої) [2–4].

Зауважимо, що помітне збудження цієї смуги відбувалося в зразках SiO<sub>2</sub>, які відрізняються від кварцового скла (композити з наночастинок SiO<sub>2</sub>, збагачені кремнієм оксиди у вигляді плівок, нанесених за допомогою хімічного осадження з парової фази і подальшої імплантації кремнію, кристалічний кварц) [2–4]. Наявність цієї смуги автори пояснювали модифікацією дефектів воднем, який у вигляді стандартної домішки є у кварцовому склі — групи OH.

Імплантація водню до зразків та шарів SiO<sub>2</sub> є сучасною технологією, яку використовують у різних галу-

зях, наприклад під час виготовлення мікрочіпів. Імплантація водню до кварцового скла істотно впливає на його фізичні властивості, зокрема на спектри люмінесценції [5, 6]. Це можна пояснити зміною балансу між утворенням дефектів, їх модифікацією та пасивацією. Водень можна вважати важливою домішкою, оскільки він хімічно активний. Через це він може насичувати обірвані зв'язки центрів немісткового кисню (в англійській літературі non-bridging oxygen hole centers — NBOHC) ( $\equiv\text{Si-O}\bullet$ ), потрібні координованого кремнію, кисневої вакансії або E'-центру ( $\equiv\text{Si}\bullet$ ) через хімічні реакції:



де  $\equiv$  позначає три зв'язки і “ $\bullet$ ” являє собою непарний електрон [1, 7].

Раніше досліджено часову залежність динаміки власних дефектів кварцу, а саме кисневих вакансій та центрів немісткового кисню під час імплантації водню в зразок [8]. Продемонстровано зростання довгохвильового крила блакитної смуги, пов'язаної з кисневими вакансіями, що пояснюємо модифікацією дефектів імплантованим воднем. Але цей ефект водночас можна пояснити розширенням зеленої смуги під час збільшення дози імплантованого водню.

У роботі подано результати математичної обробки спектрів йонолюмінесценції, отриманих в експериментах [8]. Застосування процедури фітування функціями Гаусса дозволило встановити наявність зеленої смуги і характер поведінки її інтенсивності зі зміною поглиненої зразком дози водню.

### II. ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дані щодо люмінесценції кварцового скла, яка збуджувалась молекулярними йонами водню з енергіями 420 keV, отримано на установці, докладний опис якої подано в роботі [8]. В експериментах досліджено зміни в спектрах під час тривалого



опромінення. Пучок йонів молекулярного водню, що бомбардував зразок із кварцового скла КВ-1, створював електростатичний прискорювач Ван-дер-Граафа ННЦ "ХФТГ". Вимірювали спектри із застосуванням монохроматора типу МДР-23 з ґраткою  $1200^{-1}$  мм. Спектри вимірювали під кутом  $0^\circ$  щодо перпендикуляра до поверхні зразка в діапазоні довжин хвиль 400–700 нм. Пучок йонів падав на зразок під кутом  $30^\circ$  [8].

У ході експерименту отримано набір спектрів йоннолюмінесценції кварцового скла для різних доз опромінення молекулярними йонами водню. На рис. 1 показано типові спектри для трьох значень накопиченої дози  $D$ .

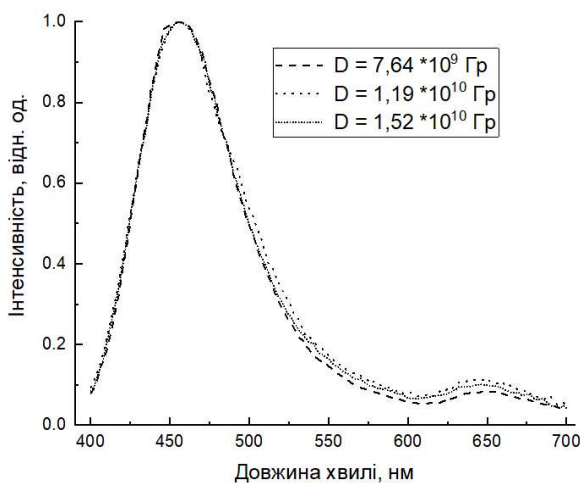


Рис. 1. Спектри йоннолюмінесценції кварцового скла під час опромінення йонами водню з енергією 420 кеВ для різних накопичених доз.

Інтенсивність блакитної смуги в усіх експериментах майже не змінювалася, тому спектри нормували на її інтенсивність. Доза, поглинута зразком, не перевищувала  $D = 2.98 \cdot 10^{21}$  част/см<sup>3</sup> ( $4.3 \cdot 10^{10}$  Гр). Під час збільшення дози поглинутого водню спектри люмінесценції змінювались так, що червона смуга зникала на тлі зростання довгохвильового крила блакитної смуги [8].

Для виявлення структури цих спектрів проведено математичну обробку, так звану процедуру фітування форми спектра відомими функціями. Для цього кожен спектр було зображено як суму декількох піків, що описуються математичними функціями. У спектрометрії фітування зазвичай проводять із використанням функцій Гаусса, Лоренца або Войта. Зазначимо, що найчастіше застосовують фітування гауссіанами (функціями Гаусса). У нашому експерименті для визначення складників піків, суперпозиція яких і визначає форму виміряних спектрів, ми також застосували для аналізу функцію Гаусса.

На рис. 2 подано результати фітування функцією Гаусса спектрів йоннолюмінесценції кварцового скла, що збуджувалась йонами молекулярного водню.

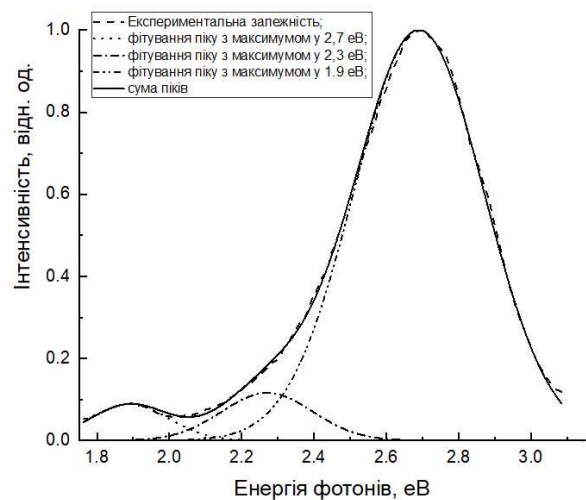


Рис. 2. Приклад фітування спектрів йоннолюмінесценції кварцового скла під час опромінення йонами водню з енергією 420 кеВ для  $D = 0$ .

Спектри йоннолюмінесценції кварцового скла добре фітуються трьома функціями Гаусса з центрами близько 1.9 еВ, 2.3 еВ та 2.7 еВ. Крім двох очевидних загальновідомих смуг 1.9 еВ та 2.7 еВ, під час фітування було встановлено наявність ще однієї смуги з максимумом близько 2.3 еВ (536 нм), яку у спектрах йоннолюмінесценції кварцового скла можна виділити лише математичною обробкою. Як було зазначено вище, цю смугу раніше спостерігали в спектрах люмінесценції деяких типів кварцу, наприклад кристалічного [2, 3], проте її було легше ідентифікувати завдяки більшій інтенсивності. Також на смугу 2.23 еВ вказували автори праці [9] у разі люмінесценції кварцу в умовах опромінення протонами з енергією 0.95 МеВ. Зазначимо, що загалом експериментальний спектр дещо відрізняється від нашого випадку, що пов'язано з використанням природного кристалічного зразка кварцу, який має відмінні від кварцового скла центри люмінесценції. Проте, застосувавши процедуру аналізу спектра гауссіанівськими піками, автори [9] отримали складну структуру спектра кварцу, а саме 6 піків, серед яких також виявили пік 2.23 еВ.

Під час обробки спектральних даних фітування проводили в декілька етапів. По-перше, для червоної та блакитної смуг виділяли ділянки спектрів, у яких ці смуги не перетинаються з іншими (1.75–1.9 та 2.8–3.1 еВ відповідно). Відтак у цих діапазонах фітували одним піком й отримані параметри використовували під час фітування всього спектра. Водночас параметри піка у 2.3 еВ не було фіксовано, проте з них істотно змінювалась лише інтенсивність. Після цього проводили ще одну ітерацію фітування. А саме, червоний та блакитні піки фітували в ширшому діапазоні (1.75–2 та 2.6–3.1 еВ відповідно), але двома піками кожен (з урахуванням піка 2.3 еВ з параметрами, отриманими в першій ітерації). Ці параметри для червоного та блакитного піків дозволяли зробити другу ітерацію фітування всього спектра. Третя ітерація не змінювала параметрів піків, тому надалі ми її не проводили.

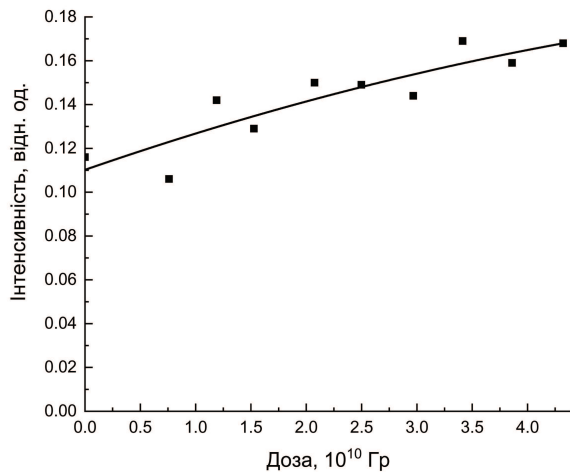


Рис. 3. Залежність інтенсивності в максимумі зеленої смуги на довжині хвилі 536 нм (2,3 еВ) від накопиченої зразком дози.

Як було зазначено, інтенсивність блакитної смуги в максимумі практично не змінювалась зі зростанням поглиненої дози, тоді як для червоної смуги спостерігалось спочатку незначне збільшення, а потім зменшення інтенсивності максимуму. Півширина для червоного, зеленого та блакитного піків несуттєво змінювалась з накопиченням дози і становила приблизно 0.26, 0.31 та 0.42 еВ відповідно. Положення максимумів смуг не змінювалось з накопиченням водню в зразку, що свідчить про те, що протягом опромінення генерація світла відбувалась з одних і тих самих

дефектних центрів.

На рис. 3 наведено залежність максимуму зеленої смуги на довжині хвилі 536 нм від накопиченої зразком дози. Інтенсивність цієї смуги монотонно зростає з накопиченням водню в зразку.

Вочевидь, зростання інтенсивності в максимумі зеленої смуги пов'язано з кількістю накопиченого у зразку водню або утворенням більшої кількості відповідних дефектів. Хімічно активний водень пасивує незамкнуті зв'язки атомів кремнію, що створює умови для генерації світла в зеленій смугі. Автори праці [2, 3, 4] також пояснюють фотолюмінесценцію в зеленому діапазоні спектра за рахунок водню. Але в їхньому випадку використовували зразки, які мали зовсім іншу морфологію: наночастинки та осажені плівки.

### III. ВИСНОВКИ

У статті було розглянуто структуру спектрів йонолюмінесценції кварцового скла, збуджену йонами молекулярного водню. Завдяки математичній обробці виявлено, що, крім загальновідомих для кварцового скла смуг люмінесценції (синя та червона), пов'язаних із власними дефектами кварцу, таких як киснева вакансія та немістковий кисень, наявна ще смуга в зеленій ділянці спектра. Зі збільшенням дози накопиченого водню інтенсивність цієї смуги зростає, що свідчить про зміну балансу дефектів, пов'язаних з воднем, у кварцовому склі.

- 
- [1] R. Salh, H.-J. Fitting, *Phys. Status Solidi (c)* **4**, 901 (2007); <https://doi.org/10.1002/pssc.200673717>.
- [2] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, Y.-T. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 778 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.124510>.
- [3] Y. D. Glinka, *Phys. Rev. B* **62**, 4733 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4733>.
- [4] Z. Yu *et al.*, *Superficies y Vacio*, **17**, 1 (2004).
- [5] H.-J. Fitting *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 2251 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.017>.
- [6] A. Morono, E. R. Hodgson, *J. Nucl. Mater.* **258–263**, 1889 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00350-X).
- [7] L. Skuja, W. Entzian, *Phys. Status Solidi (a)* **96**, 191 (1986); <https://doi.org/10.1002/pssa.2210960123>.
- [8] O. Kalantaryan *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys Res B* **366**, 90 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.10.039>.
- [9] G. E. King, A. A. Finch, R. A. J. Robinson, D. E. Hole, *Radiat. Meas.* **46**, 1 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.07.031>.

## THE STRUCTURE OF IONOLUMINESCENCE SPECTRA FOR SILICA EXCITED BY HYDROGEN IONS

A. Boychenko, I. Mysiura, O. Kalantaryan, V. Zhurenko, S. Kononenko  
*V. N. Karazin Kharkiv National University,*  
*31, Kurchatov Ave., Kharkiv, UA-61108, Ukraine*

We carried out a mathematical treatment of the experimental silica ionoluminescence spectra in a visible wavelength range measured by us earlier under irradiation with 420 keV  $H_2^+$  ions. The irradiation was performed on Van de Graaff accelerator with the absorption dose up to  $4.3 \cdot 10^{10}$  Gy. To analyse the spectrum shapes we used a fitting procedure with the Gaussian functions. The mathematical treatment showed that the spectra were well fitted by three Gaussians with the maxima at 1.9, 2.3 and 2.7 eV. The position of the maxima did not change with the accumulation of hydrogen in the sample, which indicates that during the irradiation the light was excited by the same defect centres. Two obvious peaks correspond to well-known red and blue bands with maxima at 1.9

and 2.7 eV, which are associated with silica defects such as nonbridging oxygen hole centres and oxygen deficiency centres, respectively. As a result of the fitting procedure, the presence of another green band with a maximum at 2.3 eV (536 nm) was determined. The intensity of the band maximum increased with the growth of hydrogen absorption dose. It can be explained by the accumulation of hydrogen in the sample, and as a consequence, by change in the balance of silica defects.