

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА С РЫХЛОЙ СТРУКТУРОЙ, ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

*А.Н. Брызгалов, А.В. Фокин, К.Ф. Ахметшин, О.Н. Фалькова*

**Методами фото- и термолюминесценции определено влияние ионов меди, внедренных в кристаллы кварца с рыхлой структурой, на образование центров люминесценции и на физические свойства кварца в зависимости от дефектности кристаллов.**

*Ключевые слова: кристаллы, кварц, медь, состояния, микродефекты, макродефекты, фотолюминесценция, термолюминесценция.*

## Введение

В настоящее время нашли широкое применение кристаллы кварца и их модификации в радиоэлектронике, квантовой, нелинейной и волоконной оптике, вычислительной технике. Расширение указанных отраслей техники требует создания кристаллов высокого совершенства. Возрастает интерес к получению материалов с новыми свойствами. Для решения данной задачи следует обратить внимание на использовании кристаллов с управляемой сверхструктурой (с управляемыми дефектами типа пористости, дефектных каналов, пластинчатости), допированных металлами с переменной валентностью (Cu, Ag). В работе [1] представлены результаты исследования совершенства кварцевых стекол и кристаллов кварца, допированных медью, методами фотолюминесценции, термолюминесценции и оптической спектроскопии, установлено, что методом термодиффузии из структурного дефектного алюмокислородного тетраэдра вытесняется ион натрия, вошедший во время роста для компенсации недостающего заряда, а его место эстафетно занимает ион меди Си и образуется центр синей люминесценции (ЦСЛ) с энергией связи 3,4 эВ. Центр зеленой люминесценции (ЦЗЛ) с энергией связи 2,4 эВ проявляется при закреплении иона Си на свободной связи иона кислорода на поверхности кристалла. Методом фотолюминесценции установлено, что в кристаллах кварца преобладают центры ЦСЛ, а в кварцевом стекле - ЦЗЛ.

В спектрах, полученных методом термолюминесценции показано, что максимум излучения кристаллов узкий и большой интенсивности, а максимум стекла широкий, менее интенсивный и сдвинут в область низких температур. Что указывает на большую плотность микродефектов в стекле, на которых происходит рассеяние энергии люминесцентного излучения.

В указанных работах исследуется связь ионов меди только с микродефектами стекла и кристаллов. В представленной нами работе рассматривается взаимодействие ионов меди не только с микродефектами, но и с макродефектами кристаллов.

## Методика эксперимента

Исследовались образцы кристаллов кварца, допированных медью, в виде пластинок размером 2x10x10 мм, вырезанных из пирамид роста <0001> и <1120>, которые используются для практических целей.

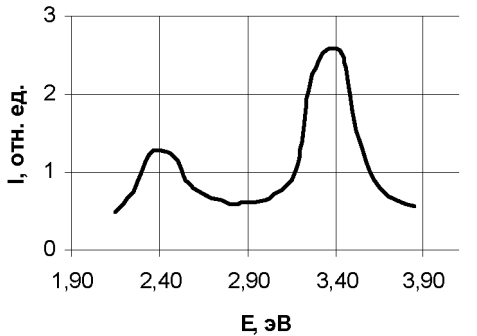
Внедрение меди в кристаллы проводилось методом термоэлектродиффузии. Пластинка помещалась между графитовыми электродами, на одном из них в полости располагался порошок CuCl, температура плавления которого 430 °С. К электродам от высоковольтного источника ВС-22 подводилось поле напряженностью  $E = 500$  В/см, ток определялся с помощью микроамперметра. Образец помещался в печь и после прогрева до 430 °С подавалось напряжение. Нагревание проводилось до 500-600 °С в течении 30-60 минут.

После диффузии ионов меди кристаллы облучались ультрафиолетовым излучением, затем снимались кривые фотолюминесценции.

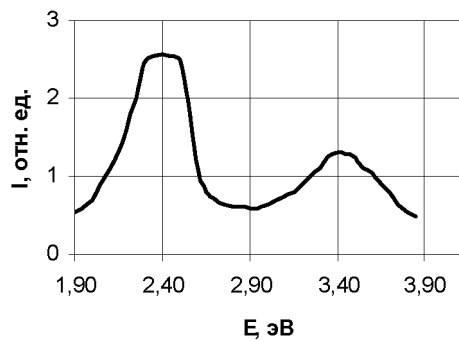
Для получения результатов по термолюминесценции, кристаллы облучались рентгеновским излучением. При нагревании со скоростью 2 град/мин с помощью установки по термолюминесценции снимались кривые термовысвечивания.

### Экспериментальные результаты

В исследуемых методом фотолюминесценции образцах  $\langle 0001 \rangle$  преобладают ЦСЛ (рис. 1а). По границам пор и зонарности образуются атомы меди. При облучении образцов  $\langle 0001 \rangle$  рентгеновским излучением они принимают дымчатую окраску, что указывает на наличие в них дефектных алюмоокислородных тетраэдров.



а



б

Рис. 1. Кривые фотолюминесценции кристаллов кварца: из пирамид  $\langle 0001 \rangle$  (а) и  $\langle 1120 \rangle$  (б)

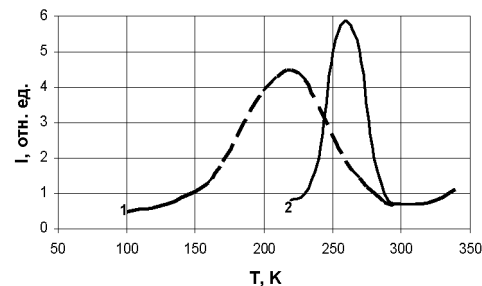


Рис. 2. Кривые термолюминесценции кристаллов кварца: из пирамид  $\langle 1120 \rangle$  (1) и  $\langle 0001 \rangle$  (2)

4. Максимумы спектра термолюминесценции кристаллов  $\langle 1120 \rangle$  более широкие, чем у кристаллов  $\langle 0001 \rangle$ , и сдвинуты в область низких температур. Что указывает на то, что данные кристаллы по дефектности больше приближаются к стеклам, чем  $\langle 0001 \rangle$  и имеют более рыхлое строение.

### Выводы

1. В областях кристаллов с микродефектами при допировании активными примесями ионов меди, образуются структурные центры люминесценции двух типов: замещением ионов щелочного металла в алюмоокислородных тетраэдрических комплексах одновалентными ионами меди (ЦСЛ), а в пирамидах  $\langle 1120 \rangle$  образуются комплексы ЦЗЛ путем пристраивания ионов меди к разорванным связям ионов кислорода на поверхности кристалла или в порах кристаллов (рис. 3).

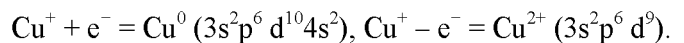
В образцах из пирамиды  $\langle 1120 \rangle$  преобладают ЦЗЛ (рис. 1б), образовавшиеся на поверхности пор. При обжиге до  $400^\circ\text{C}$  кристаллы приобретают молочную окраску, как следствие образования микротрещин. В результате термоэлектродиффузии меди образцы приобретают окраску от бледно желтой до оранжевой в зависимости от времени облучения. Окраска обусловлена наличием двухвалентных ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$ , расположенных в порах. Есть предположение [1], что интенсивная окраска связана с образованием пар  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ .

Образование атомов меди в кристаллах из пирамид роста  $\langle 0001 \rangle$  и окраски в кристаллах  $\langle 1120 \rangle$  обусловлено наличием макродефектов, а центров ЦСЛ и ЦЗЛ связаны с микродефектами.

Результаты исследования термолюминесценции представлены на рис. 2.

### Обсуждение результатов

1. Экспериментально выявлено, что медь в кристаллах кварца находится в трех состояниях:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , исходными являются ионы  $\text{Cu}^+$  с электронной структурой  $(3s^2p^6 d^10)$  и диамагнитными свойствами. Остальные ионы образуются по реакции:



Атомы Си неструктурные, проявляются в пирамиде  $\langle 0001 \rangle$  и образуются путем захвата электронов при разрушении связей электронных вакансий  $(\text{Na}-\text{O})^-$  в условиях высоких температур. Двухвалентные ионы меди в кристаллах пирамиды  $\langle 1120 \rangle$  образуются по реакции  $\text{Cu}^+ - e^- = \text{Cu}^{2+}$  путем захвата электрона кремниевой дырочной вакансией  $(\text{Si}-\text{O})^+$ .

2. Образование ЦЗЛ связано с электронными переходами в ионе меди  $(d^{10}-d^9s)$ , а ЦСЛ  $(d^{10}-d^9p)$  [2].

3. Согласно представленной схеме, ионы Си могут выступать как в роли доноров, так и акцепторов благодаря переменной валентности. Причем они проявляют себя как на микродефектах, так и на макродефектах.

2. В пирамиде  $\langle 0001 \rangle$  кристаллов образуются атомы меди путем захвата электронов при разрушении электронных вакансий кислорода. Размещаются атомы меди в дефектных каналах и по границам зонарности вместо неструктурной примеси.

3. В пирамидах  $\langle 1120 \rangle$  проявляются двухвалентные ионы меди или их пары, которые образуют комплексы, придающие окраску кристаллу, а размещаются комплексы в порах.

Т.о. открывается возможность получение материала с новыми физическими свойствами на основе управляемых микро- и макродефектов кристаллов кварца.

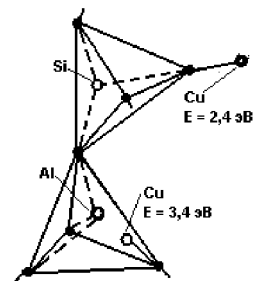


Рис. 3. Структурный тетраэдр кварца с одновалентными ионами меди (• – ионы кислорода)

## Литература

1. Трухин, А.Н. Оптические характеристики примесных центров и электронные процессы в активированном медью кварце / А.Н. Трухин, А.С. Мендзиня, А.Р. Силинь и др. // Сб. Физика и химия стеклообразующих систем. - Рига, 1974. - С. 52-62.

2. Брызгалов, А.Н. О дефектах кристаллов кварца, активированных медью / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов. // Материалы итоговой конференции научно-исследовательской работы ЧГПУ за 1996 год: сб. - Челябинск, 1977. - С. 22-28.

3. Брызгалов, А.Н. Свойства и дефекты оптических кристаллов (кварц, корунд, гранат): Автореф. дис. ... д-ра физико-математических наук / А.Н. Брызгалов. - Уфа, 1998. - 32 с.

4. Брызгалов, А.Н. Формирование кристаллов кварца с микроканальной структурой / А.Н. Брызгалов, В.В. Мусатов, Б.М. Слепченко // Сб. Получение, свойства и применение дисперсных материалов в современной науке и технике. - Челябинск, 1991. - С. 50-57.

Поступила в редакцию 2 апреля 2008 г.

## STUDY OF PHOTO- AND THERMOLUMINESCENCE OF THE QUARTZ CRYSTALS WITH LOOSE STRUCTURE DOPED WITH COPPER

With the help of the photoluminescence and thermoluminescence methods the authors established the influence of the copper ions infused into the quartz crystals with the loose structure on the luminescence centre formation and on the quartz physical characteristics according to the presence of defects.

*Keywords: crystals, quartz, copper, state, microdefect, macrodefect, photoluminescence, thermoluminescence.*

**Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich** - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Брызгалов Александр Николаевич** - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский Государственный Педагогический Университет.

**Fokin Andrey Vladimirovich** - Head of the Experimental Physics Department of the lycee №31.

**Фокин Андрей Владимирович** - заведующий кафедрой экспериментальной физики Лицея №31.

**Akhmetshin Konstantin Flyurovich** - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Ахметшин Константин Флюорович** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [axmox@ya.ru](mailto:axmox@ya.ru)

**Falkova Olga Nikolaevna** - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Фалькова Ольга Николаевна** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.