

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37 : 548.0

ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И СТЕКЛООБРАЗНОМ КВАРЦЕ, АКТИВИРОВАННОМ МЕДЬЮ

А. Н. Трухин

Введение меди в кристаллический и стеклообразный кварц вызывает появление полос люминесценции [1-6]. Настоящая работа посвящена изучению природы этих полос люминесценции, изучению характеристик центров, дающих эти полосы, люминесценции и изучению поведения иона меди в кристалле и кварцевом стекле.

Для исследований выбрана комплексная методика измерения оптических, фотоэлектрических, временных характеристик люминесценции кварца, активированного медью. Интерпретация полученных результатов во многом проводилась по аналогии с работами [7-10], в которых исследовались щелочно-галогидные кристаллы, активированные медью. Образцы природного и искусственного кристаллического кварца, активированные медью, образцы природного и искусственного кристаллического кварца, активированные медью методом электродиффузии на аппаратуре, описанной в [2], активировались медью методом электродиффузии на аппаратуре, описанной в [2, 5]. Аппаратура оптических исследований описана в работе [4].

Для кварцевых стекол всех трех типов, в которые вводилась медь, характерно появление зеленой люминесценции. Для стекол I и II типа наблюдается добавочное синее свечение. В активированных медью кристаллах кварца в основном появляется синяя люминесценция, однако наблюдается и зеленое свечение. В некоторых случаях при расколе кристалла в процессе электродиффузии меди на поверхности раскола наблюдается только яркое зеленое свечение. Получено, что спектры возбуждения зеленого свечения кристалла и стекла совпадают [4]. Также оказалось, что совпадают и спектры возбуждения синей люминесценции в стекле и в кристалле [4].

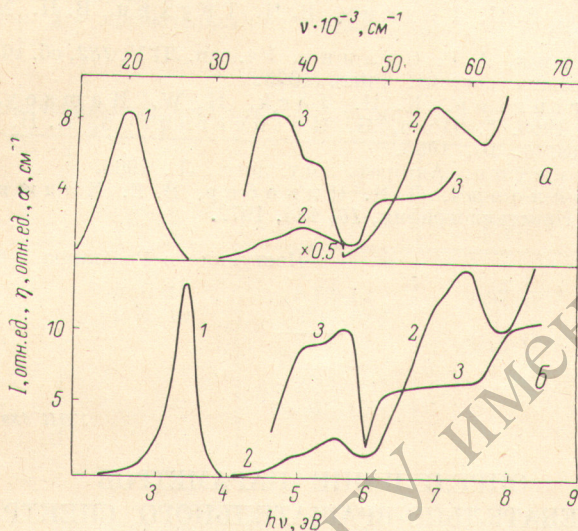
Спектры поглощения (см. рисунок, кривые 2) имеют три группы полос, расположенных в интервалах 4.5-6, 6-7.8, 7.8-8.5 эВ. На такие интервалы подразделяются и спектры относительного квантового выхода люминесценции (см. рисунок, кривые 3). Длинноволновые группы полос поглощения имеют малую величину коэффициента поглощения и, по-видимому, меньшую величину силы осциллятора, чем другие группы полос. При понижении температуры от 360 до 100 К интеграл поглощения этих полос падает на примерно 12% [4], что указывает на частично запрещенный характер переходов, ответственных за эти полосы. Этим переходам соответствует большая величина квантового выхода, и, по-видимому, соответственные обратные переходы являются излучательными. Измерено время жизни центров в возбужденном состоянии по временам затухания как зеленой, так и синей люминесценции, возбуждаемой в длинноволновой группе полос. Время затухания люминесценции равно $3 \cdot 10^{-5}$ с. Это указывает на запрещенный характер излучательных переходов.

Для групп полос поглощения при 6-7.8 эВ величина коэффициента поглощения больше чем для длинноволновой группы полос, однако с понижением температуры интеграл поглощения этой группы также падает. По-видимому, этой группе также соответствуют частично запрещенные переходы. Интеграл поглощения коротковолновой группы полос не меняется с температурой, и ей, по-видимому, соответствуют разрешенные переходы. Ей соответствует такая же величина квантового выхода, как и длинноволновой группе полос. Однако выяснить этот факт удается лишь при достаточно низких температурах (измерено при 10 К [4]), так как при возбуждении фотонами в коротковолновых полосах при больших температурах происходит термическое освобождение электрона с возбужденного уровня в зону проводимости, что сопровождается появлением инерционной компоненты люминесценции, фотопроводимости и эффекта Дембера, и падает величина внутрицентрального квантового выхода [4, 6]. Существование таких явлений позволяет оценить глубину залегания основного уровня обоих центров люминесценции от дна зоны проводимости кварца. Эта величина равна 8 ± 0.5 эВ. Следовательно, от потока валентной зоны основной уровень отстоит на 4 ± 0.5 эВ.

Таким образом, в кварце после электродиффузии образуется два различных центра люминесценции — центры зеленой люминесценции (ЦЗЛ) и центры синей люминесценции (ЦСЛ). Однако для них наблюдается сходство некоторых характеристик. Близок ход спектров поглощения (см. рисунок, кривые 2), схожи спектры квантового выхода (кривые 3, а и 3, б). Длинноволновые группы полос поглощения обоих центров

имеют запрещенный характер. Одинаковы значения времен затухания люминесценции. По-видимому, ЦЗЛ и ЦСЛ имеют одинаковую природу. Известно [12, 13], что процесс электродиффузии в кварце происходит по эстафетному механизму, т. е. заменяются однозарядные ионы щелочных металлов на ионы Cu^+ . Свойства активаторного иона Cu^+ интерпретированы в щелочно-галлоидных кристаллах [7-9]. Оптические характеристики ЦЗЛ и ЦСЛ в кварце во многом схожи с оптическими характеристиками центра люминесценции меди в щелочно-галлоидных кристаллах.

В первом приближении полученные результаты могут быть поняты в модели, где ядром ЦЗЛ и ЦСЛ является ион Cu^+ . Для свободного иона наиболее длинноволновыми являются переходы $d^{10} \rightarrow d^9s$, запрещенные правилом Лапорта, как уровни одинаковой четности. Эти переходы генеалогически можно сопоставлять длинноволновым группам полос поглощения. Отсутствие температурных зависимостей сил осцилляторов этих переходов указывает на статически асимметричное расположение Cu^+ в кварце. Следующие переходы в свободном ионе Cu^+ $d^{10} \rightarrow d^9s$ являются разрешенными и им можно сопоставить коротковолновую группу полос поглощения ЦЗЛ и ЦСЛ выше 7.8 эВ. Группу полос поглощения 6—7.8 эВ в ионном приближении можно сопоставить с пере-



Оптические характеристики кварцевого стекла, люминесцирующего преимущественно зеленым светом (а), и кристаллического кварца, люминесцирующего преимущественно синим светом (б).

1 — спектры фотолуминесценции (I), 2 — спектры поглощения (α), 3 — спектры относительного квантового выхода (η).

ходами с переносом заряда ион—лиганды. Однако ЦЗЛ и ЦСЛ имеют существенные различия в энергетическом положении полос поглощения и излучения. В приближении кристаллического поля это можно объяснить различным окружением иона Cu^+ в ЦСЛ и ЦЗЛ. Зеленая люминесценция, связываемая с медью, наблюдалась в щелочно-галлоидных кристаллах с кислородосодержащими анионами [10], щелочносиликатных стеклах [14]; при этом наблюдаются характеристики близкие к характеристикам ЦЗЛ в кварце. В этих случаях наблюдается корреляция между наличием нестиковых кислородов и образованием зеленой люминесценции при введении меди. С другой стороны при электродиффузии меди в кварц, медь занимает одно из возможных мест иона щелочного металла — вблизи нестикового кислорода. Отсюда вероятная модель ЦЗЛ в кварце — однозарядный ион Cu^+ связан с нестиковым кислородом. Другое положение иона щелочного металла — ион компенсатор у примеси алюминия [15]. По-видимому, ЦСЛ соответствуют иону Cu^+ , занявшему это положение.

Приведенные модели ЦЗЛ и ЦСЛ подтверждаются их относительной концентрацией в кристаллическом и стеклообразном кварце. Известно, что одним из основных дефектов в кварцевых стеклах является нестиковый кислород. В кристаллическом кварце периодическая решетка «не позволяет» образовываться нестиковым кислородом. ЦЗЛ в основном имеют место в кварцевых стеклах, в кристаллах кварца они образуются в малой концентрации в основном в приповерхностном слое, где может быть повышена концентрация нестиковых кислородов. С другой стороны, ЦСЛ в основном образуется в кристаллах. Ион Cu^+ находится у алюминия, замещающего кремний, и компенсирует избыточный отрицательный заряд. ЦСЛ отсутствует в стеклах III типа, где содержание алюминия на уровне 10^{-5} вес. %.

Автор благодарит Ю. Р. Закиса и А. Р. Силина за участие в обсуждении результатов.

- [1] Ю. Р. Запис, Л. М. Ланда, А. Р. Силинь, А. Н. Трухин. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1498, 1971.
- [2] А. Р. Силинь. Автореф. канд. дисс., Рига, 1971.
- [3] Ю. Р. Запис, А. Н. Трухин, В. П. Химов. ФТТ, 15, 216, 1973.
- [4] А. Н. Трухин. Автореф. канд. дисс., Рига, 1973.
- [5] А. Н. Трухин, А. С. Мендзиня, Ю. Р. Запис, В. П. Химов. Матер. XXI совещ. по люминесценции, 35. Ставрополь, 1973.
- [6] А. Н. Трухин, А. С. Мендзиня, А. Р. Силинь, Ю. Р. Запис, В. П. Химов. Уч. зап. ЛГУ, 203, сб. «Физика и химия стеклообразующих систем», 2, 52. Рига, 1974.
- [7] E. Kratzing, T. Timusk, W. Martiensen. Phys. Stat. Sol., 10, 709, 1965.
- [8] Н. Е. Лущик, Т. А. Кукетаев. Опт. и спектр., 25, 889, 1968.
- [9] K. Fussegaenger. Phys. Stat. Sol., 34, 157; 36, 645, 1969.
- [10] Ю. Р. Запис. Автореф. канд. дисс., Рига, 1966.
- [11] А. Я. Аберс, А. Н. Трухин, В. Н. Трухин, В. П. Химов. ПТЭ № 1, 194, 1973.
- [12] А. В. Шендрик, А. Р. Силинь. Уч. зап. ЛГУ, 182, сб. «Физика и химия стеклообразующих систем». Рига, 1973.
- [13] G. Hetherington, K. H. Jack, H. W. Ramsey. Phys. Chem. Glasses, 6, 6, 1965. T. Dun, G. Hetherington, K. H. Jack. Phys. Chem. Glasses, 6, 16, 1965.
- [14] Г. О. Карапетян. Автореф. докт. дисс., Л., 1966.
- [15] М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко. Кристаллография, 16, 184, 1972.

Поступило в Редакцию 3 февраля 1975 г.

УДК 539.194.01+535.34-15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Е. А. Лобиков и В. С. Тимошинин

При анализе тонкой структуры колебательных полос инфракрасного спектра молекул типа сферического волчка весьма полезно знать расщепление вращательных линий, расстояние между отдельными компонентами вращательных линий A , E и F .

В работах [1-5] были получены формулы для энергетических уровней, а также для частот вращательных линий колебательных полос ИК спектра молекул типа сферического волчка.

Известно, что каждый вращательный уровень с данным значением вращательного квантового числа R будет $2R+1$ кратно вырожден, причем число подуровней типа A , E и F для молекул XY_4 (T_d) меняется по довольно сложному закону.

Для этих подуровней Морет-Бейли получены следующие линейные уравнения [1, 2]

$$\left. \begin{aligned} (P_R^p)_{\text{двиг.}} &= a_R X + b_R, \\ (Q_R^p)_{\text{двиг.}} &= e_R X + j_R, \\ (R_R^p)_{\text{двиг.}} &= c_R X + d_R, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где X — коэффициенты Клебша—Гордана, табулированные в работе [2]. Коэффициенты a_R , e_R и c_R могут быть найдены при помощи уравнений [1, 2].

$$\left. \begin{aligned} \{2R(2R-1)/[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}\} a_R &= \varphi - 16\varepsilon R, \\ \{2R(2R+2)/[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}\} e_R &= -40\varepsilon - 2\varphi, \\ \{(2R+2)(2R+3)/[(2R-3) \dots (2R+5)]^{1/2}\} c_{R-1} &= \varphi + 16\varepsilon R. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Здесь ε — постоянная центробежного растяжения. Слагаемые с ε дают заметный вклад в (2) только при высоких значениях R .