

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНО-ДЕФИЦИТНЫХ ЦЕНТРОВ
В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. Т. Ю. Гармышева¹, *, Р. Ю. Шендрик¹, А. С. Паклин¹, А. А. Шалаев¹,
Е. В. Канева¹, А. И. Непомнящих¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: tatyanasiz85@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.09.2021 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

В работе представлены результаты исследования спектров поглощения, люминесценции и возбуждения кислородно-дефицитных центров в стеклах, полученных из кварцевого сырья с различным содержанием фазы кристобалита (0–80%). С ростом содержания фазы кристобалита наблюдается рост интенсивности полосы люминесценции, соответствующей синглет-синглетным переходам в центре типа “кислородная вакансия” вблизи примесного иона германия. Исследованы различия в ближнем порядке кварцевых стекол, полученных из исходного сырья с различным содержанием фаз α -кварца и кристобалита.

Ключевые слова: кварцевое стекло, α -кварц, кристобалит, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122030039

ВВЕДЕНИЕ

Для высокочистых и легированных германием кварцевых стекол, используемых при изготовлении световодов, характерны полосы поглощения кремниевых и германиевых кислородно-дефицитных центров (ODC—oxygen deficient center) с максимумом около 240 нм [1]. Наличие этих дефектов существенным образом влияет на электрические, оптические и люминесцентные свойства кварцевого стекла. Номинально беспримесные кварцевые стекла при возбуждении области 240 нм имеют полосы люминесценции с максимумами в области 280 и 460 нм, в то время как в стеклах, легированных германием, свечение наблюдается при 292 и 396 нм. Данные полосы фотолюминесценции приписываются синглетным и триплетным излучательным переходам в центрах ODC(II) и Ge-ODC(II) соответственно [2].

В результате комплексного исследования методами рентгенофазного анализа (РФА), оптической и электронно-зондовой микроскопии [3] установлено, что образцы кварцевого стекла, полученные из крупки кристобалита, более устойчивы к кристаллизации, чем стекла, полученные из крупки альфа-кварца. Возможной причиной этого эффекта является различие в ближнем порядке в этих стеклах, что должно проявиться в свойствах люминесценции.

В настоящей работе представлены результаты исследований люминесценции кислородно-дефицитных центров в кварцевых стеклах, полученных из природного кварца различных модификаций: α -кварца и кристобалита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кварцевые стекла, исследуемые в данной работе, были получены из высокочистых кварцитов месторождения Бурал-Сардык [4]. Исходный природный кварц состоит из зерен со средним размером 100 мкм. Согласно результатам инфракрасной спектроскопии (ИК), а также результатам анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS), используемая в экспериментах кварцевая крупка после химического обогащения содержит не более 10 ppm примесей [3]. В работе исследованы спектры фотолюминесценции и поглощения стекол, которые были получены из крупки α -кварца, а также стекол, полученных из кварцевой крупки с различным содержанием фазы кристобалита в исходной шихте (0–80%). Фаза кристобалита образуется после прокаливания крупки при температуре 1450°C в течение 24–48 ч. Содержание фаз α -кварца и кристобалита в крупке контролировали РФА. Стекла изготавливались на модернизированной установке для выращивания монокристаллов “ОКБ-8093” методом вакуумно-компрессионной плавки при максимальном давлении до 6 бар [5].

Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок кварцевого стекла толщиной 1.5 мм измерены на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения измерены на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре поглощения всех исследуемых стекол при комнатной температуре наблюдается полоса с максимумом в области 240 нм (рис. 1). Эта полоса поглощения обусловлена дефектами типа “кислородная вакансия” рядом с примесью Ge (Ge-ODC(II)) [1, 2]. Схожая полоса поглощения наблюдается в беспримесном стеклообразном GeO₂ [6]. В спектрах фотолюминесценции стекол, полученных из α -кварца и стекол, которые получены из кварцевого сырья с небольшим содержанием фазы кристобалита (до 30%), наблюдаются две полосы в области 390 и 302 нм.

Полоса свечения в области 390 нм связана с триплет-синглетным (T_1-S_0) переходом, а высокоэнергетическая полоса с максимумом 302 нм связана с синглет-синглетным переходом (S_1-S_0) в центрах типа “кислородная вакансия” рядом с примесью германия в кварцевом стекле (Ge-ODC(II) – “germanium oxygen deficient center”) [1, 7, 8]. В спектре поглощения и возбуждения полоса в области 240 нм связана с синглет-синглетным переходом с основного состояния $1A_1 (S_0)$ на возбужденное синглетное состояние $B_2 (S_1)$ [1]. Появление таких центров в исследуемых стеклах связано с сильно восстановительными атмосферными условиями при их изготовлении [8].

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции кварцевых стекол, полученных из кварца с различным соотношением фаз α -кварца и кристобалита в исходном сырье. В спектре стекла, полученного из α -кварца (спектр 1) полоса триплет-синглетного перехода при 390 нм является наиболее интенсивной. С ростом содержания фазы кристобалита (спектр 2 – стекло получено из кварцевой крупки, содержащей 31% фазы кристобалита, спектр 3 – 76% фазы кристобалита) наблюдается рост интенсивности полосы синглет-синглетного перехода Ge-ODC(II) центров при 302 нм.

На рис. 3 обобщены результаты исследования группы стекол, полученных из кварцевой крупки с различным соотношением фаз α -кварца и кристобалита и приведена зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров от содержания фазы α -кварца в исходном сырье.

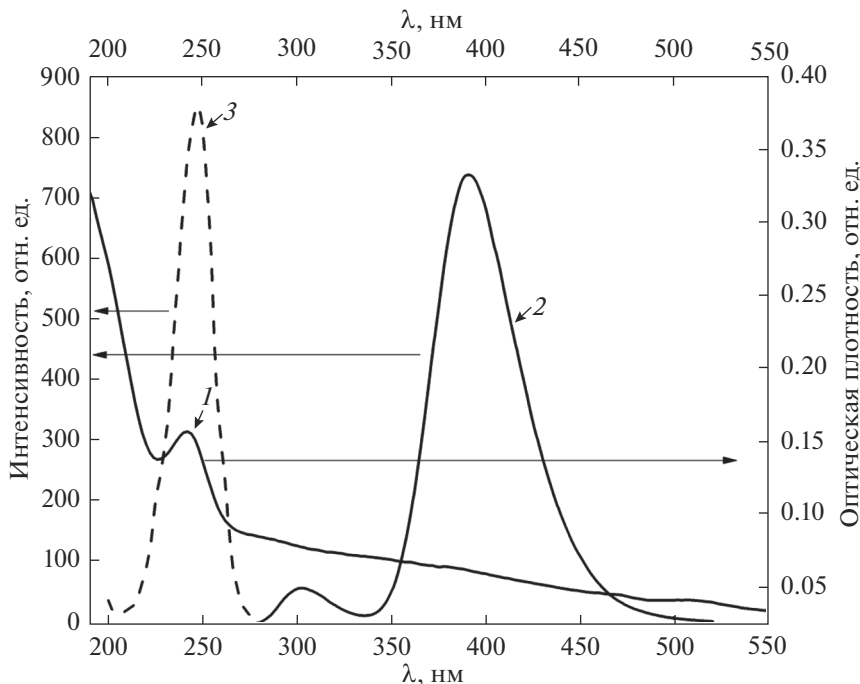


Рис. 1. Спектры поглощения (1), фотолюминесценции (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 240$ нм) и возбуждения (3) ($\lambda_{\text{свеч}} = 302$ нм) кварцевого стекла, измеренные при комнатной температуре.

Ранее разное соотношение интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции наблюдали в спектрах стекол, облученных электронным пучком [9], а также при термической обработке стекол [10]. Наблюдаемые эффекты возможны из-за нарушения стехиометрии при облучении, испарения германия с поверхности стекол, нарушения гомогенности образцов. В исследуемых в данной работе стеклах концентрация германия в исходном сырье была одинаковой, а Ge-ODC(II) центры создавались в процессе синтеза стекла вследствие сильно восстановительной атмосферы. При этом условия синтеза были одинаковы, и отличался лишь фазовый состав исходного сырья, из которого изготавливали стекло. Таким образом, в стеклах концентрация германия и стехиометрия — одинаковая и различия в спектрах свечения не могут быть вызваны этими факторами. Помимо различий в соотношении интенсивностей синглетной и триплетной люминесценции обращает на себя внимание тот факт, что полоса в спектре возбуждения стекла, полученного из α -кварца имеет максимум при 240 нм, тогда как максимум полосы возбуждения в спектре стекла, полученного из кристобалита сдвигается и находится в области 248 нм (вставка рис. 3).

В работе [11] отмечено, что свечение Ge-ODC(II) центров схоже со свечением автолокализованных экситонов. В кристаллическом α -кварце наблюдают два типа различно-ориентированных автолокализованных экситонов (свечение при 2.5 эВ (496 нм) и 2.7 эВ (460 нм)). В кристаллическом кварце и кристобалите наблюдаются отличия полос возбуждения, что обусловлено различием в геометрии окружения, и, соответственно, в конфигурации околоримесного экситона в кварце и кристобалите.

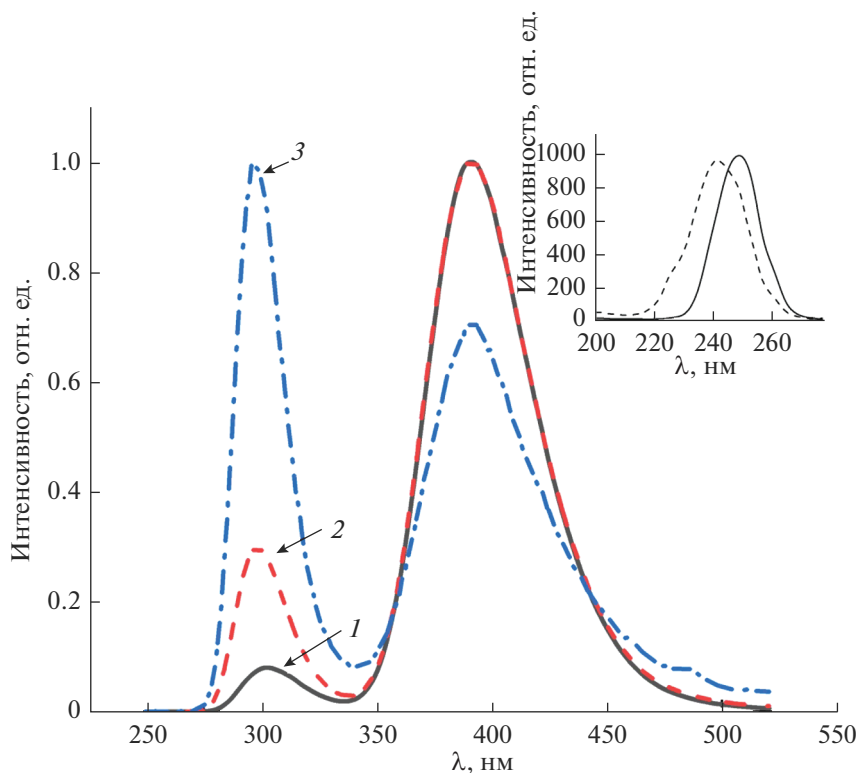


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кварцевого стекла, измеренный при комнатной температуре. Стекло получено из α -кварца ($\lambda_{\text{возб}} - 240$ нм) (1), 30% кристобалита, 70% – α -кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}} - 240$ нм) (2), 76% кристобалита, 24% – α -кварца в исходном сырье ($\lambda_{\text{возб}} - 248$ нм) (3). На вставке-спектр возбуждения стекла полученного из α -кварца (сплошная линия), стекла, полученного из исходного сырья с высоким содержанием кристобалита (от 70%) ($\lambda_{\text{свеч}} - 302$ нм).

Отличие в спектрах возбуждения стекол, полученных из крупки α -кварца и из крупки с высоким содержанием фазы кристобалита, также может свидетельствовать о различиях в конфигурации Ge-ODC(II) центров.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в интенсивностях синглетной и триплетной люминесценции в кварцевых стеклах, а также в спектрах возбуждения, свидетельствуют о том, что ближний порядок в стеклах, полученных из кварцевой крупки с различным содержанием фазы α -кварца и кристобалита, отличается. В некотором смысле стекло наследует структуру исходной шихты. Более того, люминесценция примесных центров Ge является чувствительной к изменению в ближнем порядке кварцевого стекла. Подобный эффект наблюдался и в радиационно-облученных стеклах в работе [12], где было показано, что конфигурация E' центров, определяемая методом ЭПР, в стеклах, изготовленных из кристобалита и α -кварца, существенно отличалась.

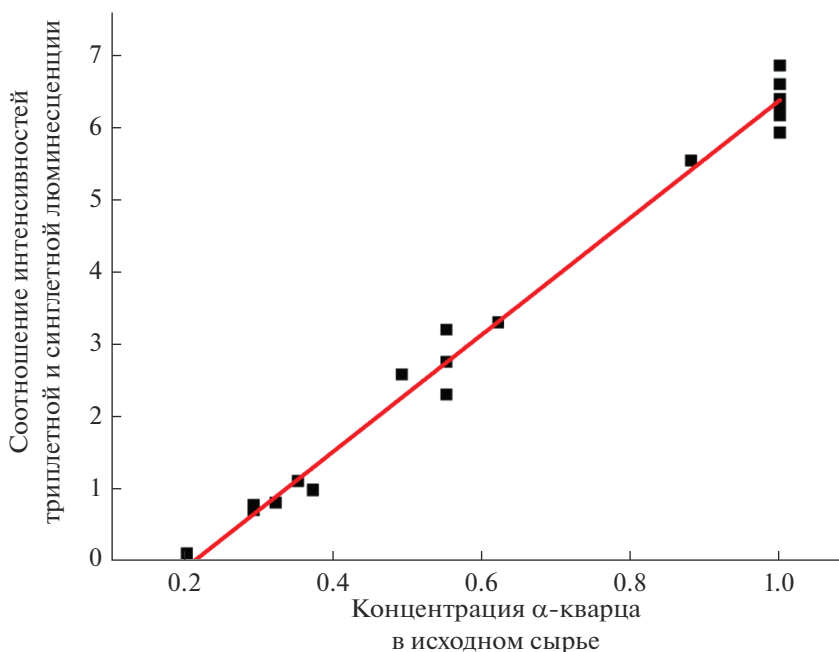


Рис. 3. Зависимость соотношения интенсивностей триплетной и синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров от содержания фазы α -кварца в исходном сырье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было обнаружено, что соотношение полос синглетной и триплетной люминесценции Ge-ODC(II) центров в стеклах, полученных из кварцевых концентратов, зависит от соотношения фаз α -кварца и кристобалита. Интенсивность синглетной полосы возрастает с увеличением содержания фазы кристобалита в исходном сырье.

На основании исследования спектров возбуждения стекол, изготовленных преимущественно из кристобалита и альфа кварца, было установлено, что наблюдаемые изменения в соотношении синглетной и триплетной люминесценции возможно связаны с различием в ближнем порядке исследуемых стекол.

Работа выполнена за счет проекта № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skuja L.N.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *J. Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 239. P. 16–48.
2. *Skuja L.N., Streletsky A.N., Pakovich A.B.* A new intrinsic defect in amorphous SiO₂: twofold coordinated silicon // *Solid State Commun.* 1984. V. 50. № 12. P. 1069–1072.
3. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Паклин А.С., Сапоженижков А.Н., Павлова Л.А.* Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 2. С. 314–319.
4. *Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю.* Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 2. С. 169–177.
5. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П., Елисеев И.А., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Романов В.С., Сокольникова Ю.В., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю., Сапож-*

- ников А.П.* Оптическое кварцевое стекло на основе суперкварцитов Восточных Саян // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 3. С. 288–295.
6. *Cohen A.J.* Neutron Specific Color Center in Fused Silica and an Impurity Band of Identical Wavelength // Phys. Rev. 1957. V. 105. № 4. P. 1957.
 7. *Trukhin A.N., Boukenter A., Ouerdane Y., Girard S.* γ -ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α -quartz crystal // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3288–3291.
 8. *Amosov A.V., Rybaltovsky A.O.* Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 179. P. 75–83.
 9. *Agnello S., Boscaino R., Cannas M., Gelardi F.M., Leone M.* UV and vacuum-UV properties of generated centers in gamma irradiated silica // Radiation Effects and Defects in Solids. 2002. V. 157. P. 615–619.
 10. *Alessi A., Agnello S., Gelardi F.M., Parlato A., Grandi S.* Concentration growth and thermal stability of c-ray induced germanium lone pair center in Ge-doped sol-gel a-SiO₂ // J. Non-Crystalline Solids. 2009. V. 355. P. 1050–1053.
 11. *Trukhin A.N.* Excitons in SiO₂: a review // Journal of Non-Crystalline Solids. 1992. V. 149 № 1 2. P. 32–45.
 12. *Mashkovtsev R.I., Nepomnyashchikh A.I., Zhaboedov A.P., Paklin A.S.* EPR study of the E' defects in optical glasses and cristobalite // A Letters J. exploring the fronties of Physics. 2021. V. 133. № 1. P. 14001.