

## XÁC ĐỊNH TÂM QUANG HỌC TRONG THẠCH ANH VIỆT NAM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÁT QUANG CƯỜNG BỨC

DEFINING LUMINESCENT CENTRES IN VIETNAM QUARTZ BY THE  
STIMULATED LUMINESCENCE METHOD

**Trần Thị Hồng, Lê Văn Thanh Sơn**

*Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng*

**Vũ Xuân Quang**

*Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và  
Công nghệ Việt Nam*

### TÓM TẮT

Trong bài báo này, các tác giả đưa ra một số kết quả nghiên cứu về thạch anh Việt Nam ở vùng nhiệt độ cao cũng như nhiệt độ thấp. Ở vùng nhiệt độ cao là các đường cong nhiệt phát quang tích phân (TL- intergral glow curve), phổ nhiệt phát quang dịch chuyển quang (PTTL –spectra) tại vùng nhiệt độ 110<sup>0</sup>C, phổ nhiệt phát quang (TL- spectra) vùng 220<sup>0</sup>C, 325<sup>0</sup>C và 375<sup>0</sup>C. Vùng phổ đặc trưng của thạch anh tự nhiên ở nhiệt độ cao là 380nm và 470nm. Với phép đo đường cong nhiệt phát quang dịch chuyển quang (PTTL) và phổ PTTL ở vùng nhiệt độ thấp đã xác định được phổ của mẫu thạch anh có khuếch tán Na vùng nhiệt độ 200K là bức xạ 380nm, bức xạ này là do sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống tại tâm [AlO<sub>4</sub>]... Từ các kết quả thu được, các tác giả đưa ra các nhận xét về tâm phát quang trong phát quang cường bức của thạch anh Việt Nam.

### ABSTRACT

In this paper, the authors present a number of results of a study on Vietnam quartz at high and low temperatures. At high temperatures, there exist thermoluminescence glow curves (TL-intergral glow curve), phototransferred thermoluminescence spectra (PTTL-Spectra) at the temperature range of 110<sup>0</sup>C and thermoluminescence spectra (TL-Spectra) at 220<sup>0</sup>C, 325<sup>0</sup>C and 375<sup>0</sup>C. The region with characteristic spectrum of natural quartz at high temperatures is in the wavelength range of 380nm and 470nm. With the measurements of the PTTL and PTTL spectra at low temperatures, common form of quartz diffusion of Na at the 200K, with a wavelength of 380nm, have been identified. This emission is caused by the recombination between electrons and the holes at the center [AlO<sub>4</sub>] - ... With these results, some remarks on luminescent centres in Vietnam quartz will be made.

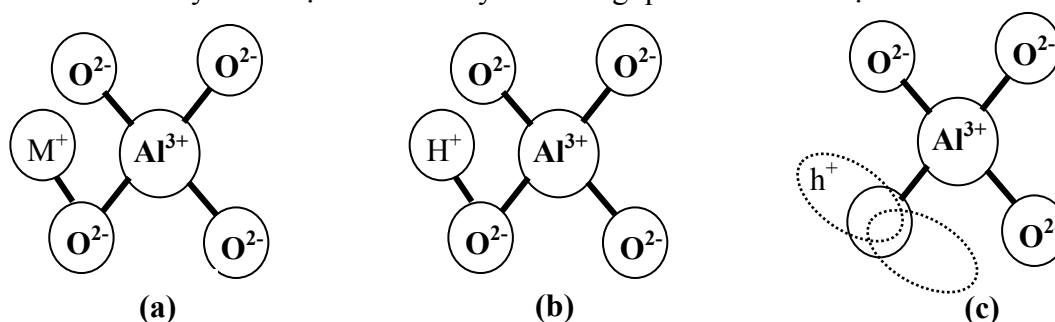
### 1. Đặt vấn đề

Những năm gần đây, hầu hết các nghiên cứu ở nhiệt độ phòng và thấp hơn nhiệt độ phòng thì một số tâm quang học trong thạch anh tự nhiên chưa được phát hiện. Vì vậy, có rất nhiều các công trình công bố chưa được thống nhất với nhau [1], [7]. Để đánh giá chính xác các niên đại phải hiểu rõ sự tồn tại các tâm quang học trong các khoáng vật. Đặc biệt, đối với thạch anh là một khoáng vật phổ biến, có cấu trúc tinh thể ổn định.

Trong thực tế không tồn tại tinh thể thạch anh có cấu trúc lý tưởng mà trong tinh thể thạch anh luôn tồn tại các khuyết tật riêng về cấu trúc cũng như chứa đựng các ion

lạ. Những ion này chiếm ở vị trí thay thế, một số chiếm ở vị trí điền kẽ trong tinh thể. Các tính chất quang của thạch anh được xác định bởi cấu trúc thật hoặc khuyết tật của nó. Kiểu và tần số xuất hiện của các khuyết tật trong thạch anh bị ảnh hưởng bởi những điều kiện riêng của sự hình thành. Nói chung có khoảng 20 loại khuyết tật đã được phát hiện trong thạch anh tự nhiên thông qua các phương pháp như: ESR, phổ IR, phổ OA hoặc TSL... [2], [6].

Trong thạch anh luôn chứa nhiều tạp chất, trong đó được quan tâm là tạp  $Al^{3+}$ , tạo thành 3 tâm liên quan đến nó:  $[AlO_4/M^{+}]^0$ ;  $[AlO_4/H^+]^0$ ;  $[AlO_4/h^+]^0$ . Với M và h lần lượt là các kim loại kiềm và lỗ trống có trong mẫu.  $[AlO_4/M^{+}]^0$ ;  $[AlO_4/h^+]^0$  hai loại tâm này có thể được xác định qua phổ IR và ESR [2]. Như vậy chính các tạp chất nói trên đã tạo thành các tâm bẫy và tâm tái hợp trong thạch anh. Sự khác biệt giữa thạch anh và các vật liệu có tính chất TL khác là sự xuất hiện các nguyên tố điền kẽ ( $M^+$ ,  $H^+$ ) trong thạch anh và từ đây xuất hiện các tâm bẫy mới trong quá trình chiếu xạ..



**Hình 1.** Cấu trúc các tâm khuyết tật hình thành do sự thay thế ion  $Al^{3+}$  vào vị trí của  $Si^{4+}$ : tâm  $[AlO_4/M^+]^0$  liên kết với ion kim loại kiềm (a), tâm  $[AlO_4/H^+]^0$  liên kết với  $H^+$ , tâm  $[AlO_4/h^+]^0$  liên kết với lỗ trống [3], [4].

## 2. Thục nghiệm

Tất cả các mẫu thạch anh (không màu) đều được lấy từ mỏ đá quý Quỳnh Hợp tỉnh Nghệ An - Việt Nam. Các mẫu được chuẩn bị như sau:

- Các tinh thể thạch anh được làm sạch bề mặt. Sau đó cắt chọn phần sạch nhất. Cắt các mẫu thành tám nhỏ có kích thước tương đương nhau và theo các phương khác nhau của tinh thể (phương song song và phương vuông góc với trục c).

- Các mẫu được rửa sạch bằng dung dịch kiềm và cồn Etylic 96%, sấy khô ở nhiệt độ  $40^{\circ}C$  trong 1 giờ. Mẫu được chia làm nhiều phần và được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau (không xử lý nhiệt, xử lý nhiệt đến  $600^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$ ,  $1000^{\circ}C$ ) trong 1 giờ.

\* Đối với các mẫu khuếch tán Na:

Các mẫu thạch anh tự nhiên đã chọn lọc và được cắt theo phương vuông góc với trục c. Sau đó mài nhẵn và đánh bóng tạo thành các mẫu có kích thước  $(2 \times 8 \times 8) \text{ mm}^3$ . Sau đó rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ  $40^{\circ}C$  trong 1 giờ. Các mẫu được chia thành các nhóm:

+ Nhóm thứ nhất QO: nung đến nhiệt độ  $500^{\circ}C$  và ủ ở nhiệt độ đó trong thời gian 24 giờ. Sau đó làm nguội từ từ xuống nhiệt độ phòng.

+ Nhóm thứ hai QC: khuếch tán natri vào với sự hỗ trợ của điện trường. Nguồn ion  $\text{Na}^+$  được lấy từ muối  $\text{NaCl}$ , muối này được nghiền nhỏ. Thời gian ủ 24 giờ ở nhiệt độ  $500^\circ\text{C}$  với điện trường  $1000\text{V/cm}$ . Sau đó mẫu làm nguội từ từ xuống nhiệt độ phòng.

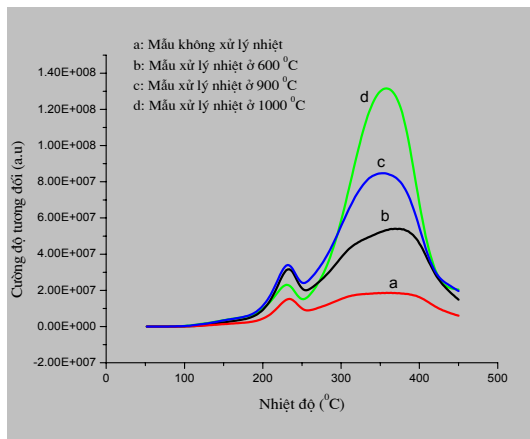
+ Nhóm thứ ba QC: cuốn hút ion  $\text{Na}^+$  ra khỏi tinh thể hay còn gọi là H- swept. Mẫu này làm giống mẫu QC nhưng trong quá trình nung ủ không đưa muối  $\text{NaCl}$  vào.

- Đo đường cong TL và phổ TL: các mẫu sau khi xử lý, được chiếu xạ tia X (40KV, 20mA, 20 phút) tại nhiệt độ 300K. Tiến hành ghi nhận đường cong TL và phổ TL (hình 2, 3, 4, 5, 6, 7).

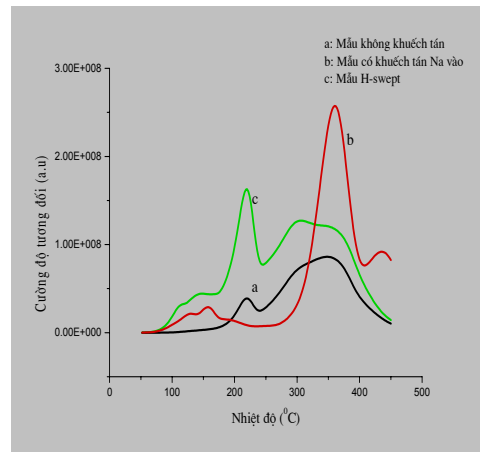
- Đo đường cong PTTL, phổ PTTL: các mẫu sau khi được chiếu tia X tại nhiệt độ 300K, sau đó làm lạnh đến 80K và chiếu thêm UV từ đèn qua cửa sổ thạch anh trong thời gian 4 phút. Tiến hành ghi nhận đường cong PTTL và phổ PTTL (hình 8, 9, 10, 11).

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đo đường cong TL, phổ TL, phổ PTTL của thạch anh tự nhiên ở nhiệt độ cao



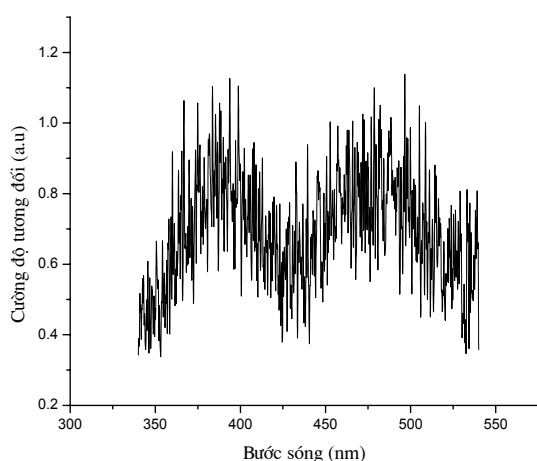
**Hình 2.** Đường cong TL của thạch anh tự nhiên: (a) mẫu không khuếch tán, (b) mẫu khuếch tán, (c) mẫu H- Swept



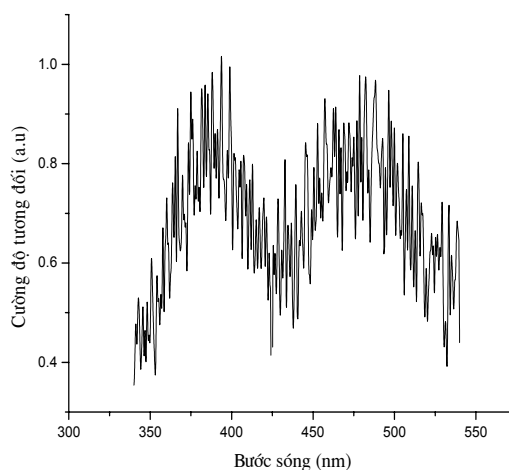
**Hình 3.** Đường cong TL của thạch anh tự nhiên: (a) mẫu không xử lý nhiệt, (b) mẫu xử lý đến  $600^\circ\text{C}$ , (c) mẫu xử lý nhiệt đến  $900^\circ\text{C}$ , (d) mẫu xử lý nhiệt đến  $1000^\circ\text{C}$

Từ hình 2 và 3 cho thấy đường cong TL giữa các mẫu có khuếch tán Na vào, ra và không có khuếch tán Na có sự khác nhau. Điều này có thể lý giải là do lượng Na trong mẫu đã làm thay đổi dạng của đường cong. Đối với các mẫu có xử lý ở các nhiệt độ khác nhau thì dạng của đường cong không thay đổi nhưng cường độ thay đổi tỉ lệ với nhiệt độ nung ủ.

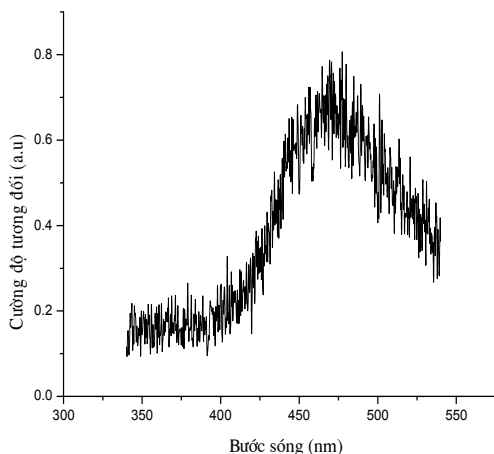
Trên cơ sở những đường cong TL tích phân, chúng tôi tiến hành đo phổ TL tại các vùng  $110^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$ ,  $325^\circ\text{C}$  và  $375^\circ\text{C}$  của mẫu thạch anh không xử lý nhiệt. Riêng đối với đỉnh  $110^\circ\text{C}$  dễ dàng mất vì thời gian giữa chiếu xạ và đo đạc lớn, nên muốn đo được phổ đỉnh này thì phải sử dụng phương pháp PTTL ở nhiệt độ cao.



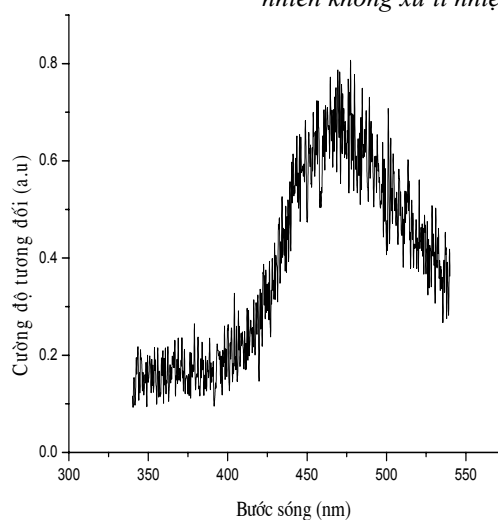
**Hình 4.** Phổ PTTL ở vùng  $110^{\circ}\text{C}$  mẫu thạch tự nhiên không xử lí nhiệt



**Hình 5.** Phổ PL vùng  $220^{\circ}\text{C}$  mẫu thạch anh tự nhiên không xử lí nhiệt



**Hình 6.** Phổ TL ở vùng  $325^{\circ}\text{C}$  mẫu thạch tự nhiên không xử lí nhiệt



**Hình 7.** Phổ PL vùng  $375^{\circ}\text{C}$  mẫu thạch anh tự nhiên không xử lí nhiệt

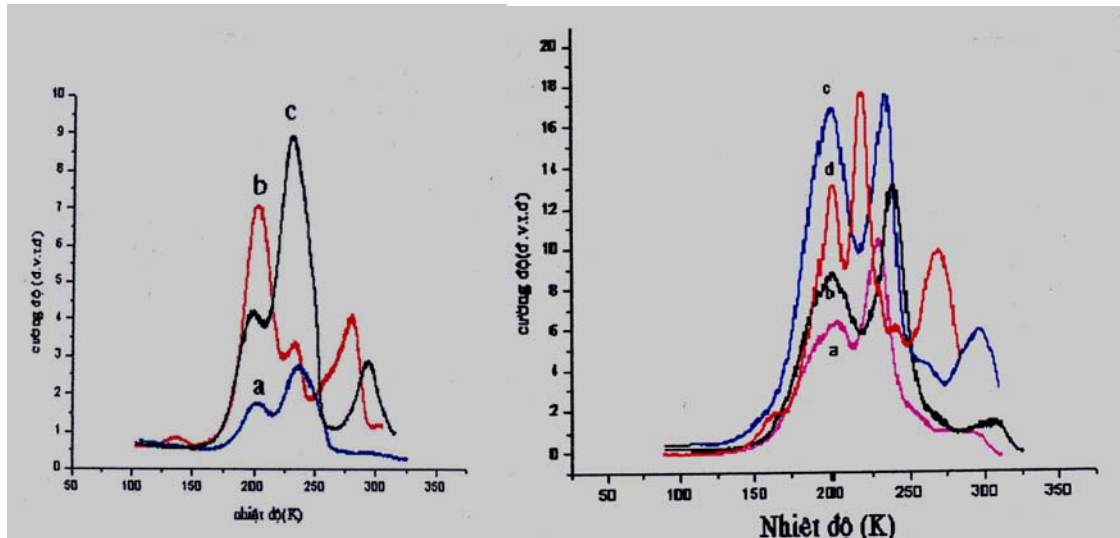
Phân tích các phổ thu được chúng tôi nhận thấy:

- Phổ ở vùng  $110^{\circ}\text{C}$  thì thu được hai vùng phổ có cực đại khoảng 380nm và 470nm.
- Phổ ở vùng  $220^{\circ}\text{C}$  vẫn còn xuất hiện hai vùng phổ 380nm và 470nm.
- Khi nhiệt độ lên đến  $325^{\circ}\text{C}$  ,  $375^{\circ}\text{C}$  thì vùng phổ 380nm dần biến mất chỉ còn đặc trưng vùng 470nm.

Từ đây chúng tôi đưa ra nhận xét: đỉnh phổ đặc trưng của thạch anh tự nhiên ở vùng nhiệt độ cao là vùng 380nm, 470nm và khi nhiệt độ càng lên cao thì đỉnh phổ dịch từ 380nm đến 470nm.

**3.2. Đo đường cong PTTL và phổ PTTL của thạch anh tự nhiên ở nhiệt độ thấp**

**\* Đo đường cong PTTL của thạch anh tự nhiên Việt Nam ở nhiệt độ thấp**



**Hình 8.** Đường cong PTTL của thạch anh tự nhiên: (a) mẫu không khuếch tán, (b) mẫu khuếch tán, (c) mẫu H- Swept

**Hình 9.** Đường cong PTTL của thạch anh tự nhiên: (a) mẫu không xử lý nhiệt, (b) mẫu xử lý đến 600<sup>0</sup>C, (c) mẫu xử lý nhiệt đến 900<sup>0</sup>C, (d) mẫu xử lý nhiệt đến 1000<sup>0</sup>C

Từ các kết quả đo được chúng tôi có các nhận xét sau:

+ Đối với các mẫu thạch anh tự nhiên (không khuếch tán) xuất hiện rất rõ hai đỉnh 200K và 230K. Với mẫu H-swept đỉnh 230K tăng mạnh so với đỉnh 200K, với mẫu khuếch tán Na vào thì đỉnh 200K tăng mạnh so với 230K. Các kết quả này khá phù hợp với các nghiên cứu của A. Halperin và E. W. Sucov.

+ Đối với mẫu thạch anh tự nhiên có xử lý nhiệt thì hai vùng lưu ý là 200K và 230K, bức xạ phân bố thành các dải hẹp và khá đối xứng trên trục nhiệt độ, điều này thể hiện sự phân bố gần nhau của các bẫy trong miền nhiệt độ này. Các đỉnh PTTL đều tăng theo nhiệt độ xử lý trước đó, riêng đối với các mẫu đã xử lý nhiệt đến 1000<sup>0</sup>C thì đỉnh 230K dịch về khoảng 220K.

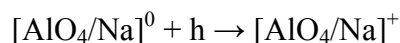
Từ những nhận xét trên chúng tôi quyết định tiến hành đo phổ PTTL ở vùng đỉnh 200K đối với mẫu có khuếch tán Na vào và phổ PTTL ở vùng 220K đối với mẫu xử lý nhiệt ở 1000<sup>0</sup>C trong thời gian 1giờ.

**\* Đo phổ PTTL của thạch anh tự nhiên Việt Nam ở nhiệt độ thấp**

Từ kết quả đo phổ PTTL của mẫu thạch anh tự nhiên có khuếch tán Na vào, chúng tôi có nhận thấy phổ thu được ở vùng 200K là vùng 380nm và khá phù hợp với các nghiên cứu của A. Halperin và E. W. Sucov. Từ đây chúng tôi đưa ra cơ chế của đỉnh 200K như sau:

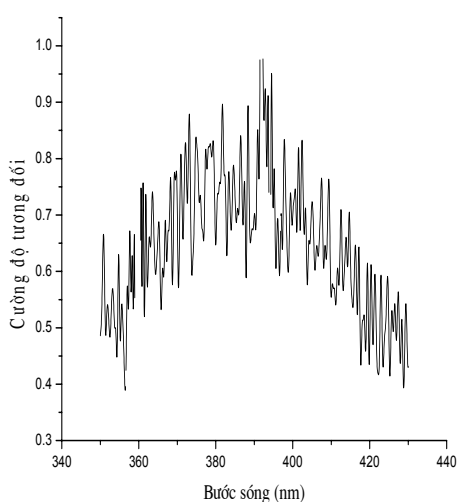
+ Khi chiếu tia X vào mẫu tại nhiệt độ khoảng 300K, trong mẫu xuất hiện các

điện tử và lỗ trống. Tâm  $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^0$  có sẵn trong mẫu sẽ bắt lỗ trống và trở thành  $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^+$ :

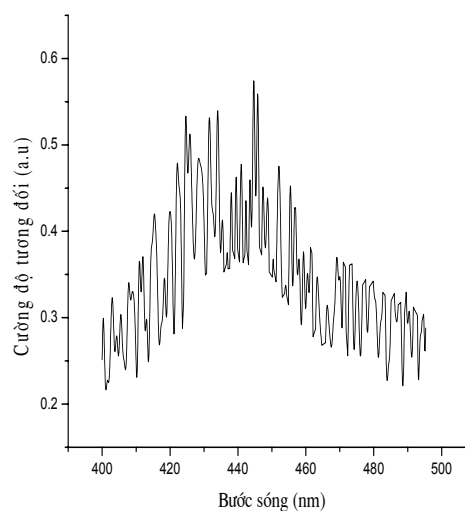


Do nhiệt độ chiếu xạ là khá cao nên các ion  $\text{Na}^+$  sẽ nhận đủ năng lượng để thoát khỏi tâm, dịch chuyển dọc theo trục c và lại gần vị trí của Si ở dọc theo trục này, tâm ở trên sẽ trở thành tâm  $[\text{AlO}_4/\text{h}]^0$ :  $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^+ \rightarrow [\text{AlO}_4/\text{h}]^0 + \text{Na}^+$

+ Hạ nhiệt độ của mẫu xuống 80K, các ion  $\text{Na}^+$  sẽ dừng lại và định xứ ở gần vị trí của Si nào đó và tạo thành bẫy bắt điện tử  $[\text{SiO}_4/\text{Na}]^+$  bền vững:  $[\text{SiO}_4] + \text{Na} \rightarrow [\text{SiO}_4/\text{Na}]^+$



**Hình 10.** Phổ PTTL vùng 200K mẫu thạch anh tự nhiên có khuếch tán Na vào



**Hình 11.** Phổ PTTL ở vùng 220K của mẫu thạch anh tự nhiên xử lý nhiệt ở  $1000^{\circ}\text{C}$  trong thời gian 1 giờ.

+ Chiếu UV vào mẫu ở nhiệt độ 80K, các điện tử ở bẫy sâu được giải phóng, bị bắt ở các bẫy điện tử và bẫy này trở thành tâm  $[\text{SiO}_4/\text{Na}]^0$ :  $[\text{SiO}_4/\text{Na}]^+ + e \rightarrow [\text{SiO}_4/\text{Na}]^0$

Từ kết quả đo phổ PTTL ở vùng 220K của mẫu thạch anh có xử lý nhiệt ở  $1000^{\circ}\text{C}$  trong 1 giờ cho thấy phổ PTTL ở vùng 220K là vùng 440nm. Điều này cho thấy đỉnh 220K không phải là do sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống tại tâm  $[\text{AlO}_4]^-$ , vì hầu hết các nhà khoa học trên thế giới đều công nhận bức xạ 380nm trong thạch anh tự nhiên có được là do sự tái hợp điện tử và lỗ trống tại tâm  $[\text{AlO}_4]^-$ . Hiện nay, các công bố về đỉnh 220K theo chúng tôi được biết thì chỉ bằng phương pháp EPR [5] người ta mới khẳng định khi thạch anh tự nhiên được nung ủ đến  $1000^{\circ}\text{C}$  trong 1 giờ thì xuất hiện một khuyết tật X nào đó chưa biết. Với điều kiện của chúng tôi khi tiến hành đo phổ PTTL ở vùng 220K thì xuất hiện phổ vùng 440nm. Từ đây chúng tôi có thể đưa ra nhận xét: bức xạ phát ra ở vùng 220K không phải là do các tâm  $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ ;  $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$ ;  $[\text{AlO}_4/\text{h}^+]^0$  mà do một khuyết tật riêng nào đó và điều này chỉ có thể xuất hiện khi mẫu được ủ đến  $1000^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. Kết luận

- Đỉnh phổ đặc trưng của thạch anh tự nhiên ở vùng nhiệt độ cao, là vùng 380nm, 470nm và khi nhiệt độ càng lên cao thì đỉnh phổ dịch từ 380nm đến 470nm.

- Với phép đo PTTL ở nhiệt độ thấp, chúng tôi đã xác định được phổ của mẫu thạch anh tự nhiên có khuếch tán Na ở vùng 220K là bức xạ 380nm, bức xạ này là do sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống tại tâm  $[AlO_4]$ . Từ đó chúng tôi đã đưa ra cơ chế của đỉnh 200K đối với mẫu thạch anh tự nhiên.

- Đối với mẫu thạch anh tự nhiên có xử lý nhiệt đến  $1000^{\circ}C$ , mẫu này có sự khác biệt so với các mẫu thạch anh tự nhiên không xử lý nhiệt, xử lý nhiệt  $600^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$ , đó là đỉnh 230K bị dịch về khoảng 220K. Vì vậy chúng tôi tiến hành đo phổ vùng 220K đối với mẫu có xử lý nhiệt đến  $1000^{\circ}C$  và thu được phổ vùng 440nm. Theo chúng tôi thì đỉnh 220K không phải là do sự tái hợp giữa điện tử và lỗ trống tại các tâm  $AlO_4/M^{+}]^0$ ;  $[AlO_4/H^+]^0$ ;  $[AlO_4/h^+]^0$  mà do một khuyết tật riêng nào đó, điều này chỉ có thể xuất hiện khi mẫu được ủ đến  $1000^{\circ}C$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Halperin A., Jani M. G and halliburton L. E. (1986), *Correlated ESR and thermoluminescence study of the  $[SiO_4/Li]^0$  center in Quartz*, Phy. R. B, Vol 34, number 8, pp. 5702-5707.
- [2] Itoh N., Stoneham D., Stoneh A. M. (2002), *Ionic and electric processes in Quartz: Mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence*, Vol 92, number 9, pp. 5036-5044.
- [3] Krbetschek M. R., Gotze J., Dietrich A and Traurmann T. (1997), *Spectral information from minerals relevant for luminescence dating*, Radiation measurements, Vol 27, No 5/6, pp. 695 – 748.
- [4] Malik D. M., Kohnke E. E., and Sibley W. A. (1991), *Low- temperature thermally stimulated luminescence os hight quality Quartz*, Department of Physis, Oklahoma state University, Stillwater, Oklahoma 74078.
- [5] Poolton N. R. J., Smith G. M., Riedi P. C., (2000), *Luminescence sensitivity change in natural Quartz induced by high temperature annealing: a high frequecy EPR and OSL study*, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 1007-1017.
- [6] Rykart R. (1989), *Quartz – Monographie*, Ott Verlag Thun, pp. 34-38.
- [7] Santos A. J. J., Delime J. F., Valerio M. E. G. (2001), *Phototransferred thermoluminescence of Quartz*, Rad. Measur., Vol.33, pp.427-430.