

## К АНАЛИЗУ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ (КАТОДНОМ) ВОЗБУЖДЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦИРКОНОВ (ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ)

Вотяков С.Л.

*Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, votyakov@igg.uran.ru*

Природный циркон – интенсивно люминесцирующий минерал при фото, катодном, рентгеновском и термическом возбуждении. История изучения свечения минерала насчитывает более полувека; неоднократно обсуждались модели процессов, природа ЦЛ и ЦЗ; результаты исследований легли в основу работ по спектроскопическому типоморфизму минерала, нашли свои петрогенетические и геохронологические приложения (см., например, [Краснобаев и др., 1988; Gaft et al., 2005; Waychunas, 2014]). Высокоэнергетическое катодное или рентгеновское межзонное возбуждение при различных температурах *in situ* позволяет провести анализ электронной подсистемы в динамике, рассмотреть взаимодействие ЦЛ, ЦЗ и центров тушения, динамические термоэффекты, ТЗ яркости и квантового выхода, эффекты разгорания-затухания свечения и светозапасание. Тем самым расширяется информация о строении запрещенной зоны кристалла, что может быть дополнено данными оптического поглощения, спектров возбуждения от УФ- до ВУФ-области и мягкого рентгена, а также сопоставлением с данными по синтетическим аналогам. Заметим, что число подобных комплексных исследований строения электронной подсистемы для минеральных объектов невелико, из числа наиболее изученных систем можно отметить кварц [Götze et al., 2001; Götze et al., 2004; Götze, 2009], флюорит и в меньшей степени полевые шпаты, апатит [MacRae, Wilson, 2008]. Ниже представлен краткий обзор авторских результатов исследования электронных процессов на примере синтетического циркона; в нем последовательно рассмотрена схема (методология) анализа электронных процессов (термических эффектов РЛ и др.). Его актуальность обусловлена активизацией работ в области КЛ минералов, в том числе циркона с использованием новейшего оборудования для **сканирующих электронных микроскопов** – приставок типа HORIBA H-CLUE для регистрации спектров КЛ в диапазоне 200-1000 нм. В обзоре рассмотрены свойства трех различных синтетических цирконов: «расплавных» (метод из раствора в расплаве флюсов  $\text{MoO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$  или  $\text{MoO}_3$ ; тигли из Pt или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); керамических (спекание  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  или гидроокиси Zr и  $\text{SiO}_2$ ); гидротермальных (смесь галоидного соеди-

нения Zr и  $\text{SiO}_2$ , смесь  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  или гелеобразный циркон; заваренные платиновые ампулы; установка высокого давления или автоклавы); детали синтеза в работе [Краснобаев и др., 1988]. Очевидно, что тип и условия синтеза определяют свойства преднамеренно неактивированных кристаллов – состав и содержание в них неконтролируемых примесей, ростовых дефектов, их люминесцентные свойства и др. Условно, все образцы циркона вне зависимости от вида и условий синтеза могут быть разделены на два типа – «номинально чистые», низкопримесные (низкодефектные) разности и разности с более значимым содержанием примесей и дефектов.

**Анализ электронных процессов. Спектральный состав РЛ, соотношение яркости «собственных» ЦЛ.** Все образцы циркона люминесцируют, причем при высокоэнергетическом возбуждении, инициирующем межзонные переходы, фотоионизацию ионов и др., одновременно наблюдается целый набор ЦЛ, в частности, при 300 К как минимум три широкие перекрывающиеся полосы 255-265 (ЦЛ А1), 295-315 (А3), 350-375 нм (В) (рис. 1). Их соотношение значительно варьирует по пробам, т.е. соотношение яркости этих «собственных» ЦЛ (в широком толковании термина) можно рассматривать как некий количественный параметр свойств и «качества» кристаллов определенного типа и условий синтеза, в частности, для гидротермальных цирконов отчетливо прослеживается увеличение отношения яркости  $I(A_{1,3})/I(B)$  с ростом температуры синтеза, а для керамических цирконов – влияние содержания примеси Ti (рис. 1).

**Температурная зависимость РЛ, параметр температурного «тушения-разгорания» яркости ЦЛ.** Спектры РЛ существенно зависят от температуры наблюдения; при ее снижении ниже 200 К наряду с отмеченными ЦЛ регистрируется полоса 280 нм (ЦЛ А2); она характерна для всех неактивированных цирконов, но проявляется только при низких (менее 200-250 К) температурах (рис. 1); явное влияние оказывает температура синтеза и концентрация примеси Ti. Максимальную интенсивность ЦЛ А2 имеет в наиболее чистых кристаллах, в том числе гидротермальных, синтезированных при высокой температуре, что указывает на собственную, возможно, экситонную природу ЦЛ.

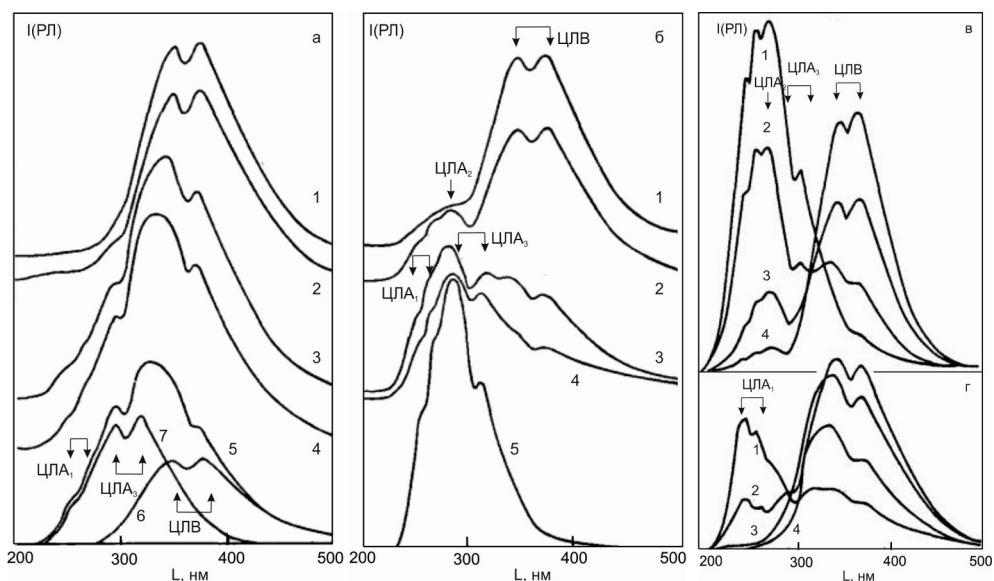


Рис. 1. Спектры РЛ гидротермальных цирконов, синтезированных при 450, 500, 550, 600, 650°C (1-5), разложение спектра 5 на составляющие (6-7) (а-б); спектры РЛ керамических цирконов с содержанием Ti 0.0015 (1), 0.01 (2), 0.06 (3) и 0.1 % (4) (в-г). Температура наблюдения 300 (а; г) и 100 К (б-в)

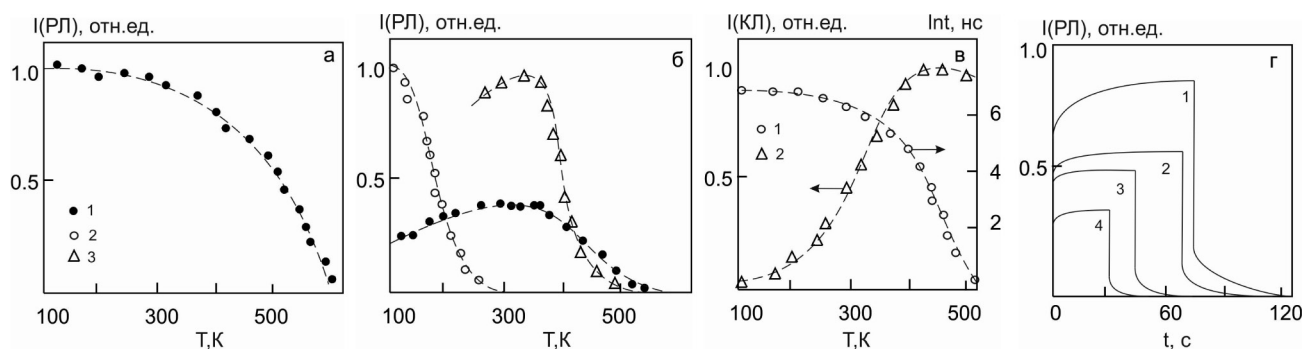


Рис. 2. Температурные зависимости яркости ЦЛ В (1), А2 (2), А3 (3) при рентгеновском возбуждении расплавных (а) и керамических (б) цирконов; температурные зависимости яркости (1) и времени послесвечения (2) ЦЛ В при импульсном катодном возбуждении расплавных цирконов; временная кинетика разгорания (послесвечения) РЛ ЦЛ В (1, 3) и А1 (2, 4) в расплавных цирконах (1-2 – флюс  $\text{MoO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; 3-4 – флюс  $\text{MoO}_3$ ) (температура наблюдения 300 К)

Яркость свечения ЦЛ В также существенно зависит от температуры наблюдения, конкретный вид этой зависимости (температурное «тушение-разгорание» яркости ЦЛ) варьирует от образца к образцу (рис. 2б). В номинально-чистых, низкопримесных (низкодефектных) разностях зависимость интенсивности ЦЛ В от температуры сложная: выделяется низкотемпературный спад яркости, плато и область высокотемпературного тушения. Аналогичная зависимость яркости при импульсном катодном возбуждении имеет подобную форму с низкотемпературным спадом (рис. 2в); при этом время послесвечения в низкотемпературной области 80-250 К фиксировано и составляет около 1 мкс, т.е. наблюдаемый при этом спад яркости ЦЛ В имеет не внутрицентровую природу (соотношение вероятностей  $f, s, e, w$  сохраняется, рис. 3), а обусловлен перераспределением энергии

возбуждения между ЦЛ В и ЦЛ А2: тушение ЦЛ В по диапазону коррелирует с появлением и ростом яркости ЦЛ А2 (рис. 2), т.е. при низких температурах имеют место конкурирующие процессы захвата (с вероятностями  $S$  и  $S'$ ) элементарных возбуждений ЦЛ А2 и В. Изменения значений  $S$  и  $S'$ , а также отношений  $S/e$  и  $S'/e'$  при изменении температуры вызывают перераспределение яркости полос в спектре РЛ.

Цирконы с содержанием примесей и дефектов, более значимым, чем описанные, характеризуются монотонной кривой температурного моттовского тушения ЦЛ В (рис. 2), что свидетельствует о росте вероятности безызлучательной релаксации  $s$  (рис. 3) по сравнению с излучательным переходом  $f$ . Представляется, что форму температурной зависимости яркости отдельных ЦЛ, в простейшем варианте отношение их яркости при двух температурах 77 и

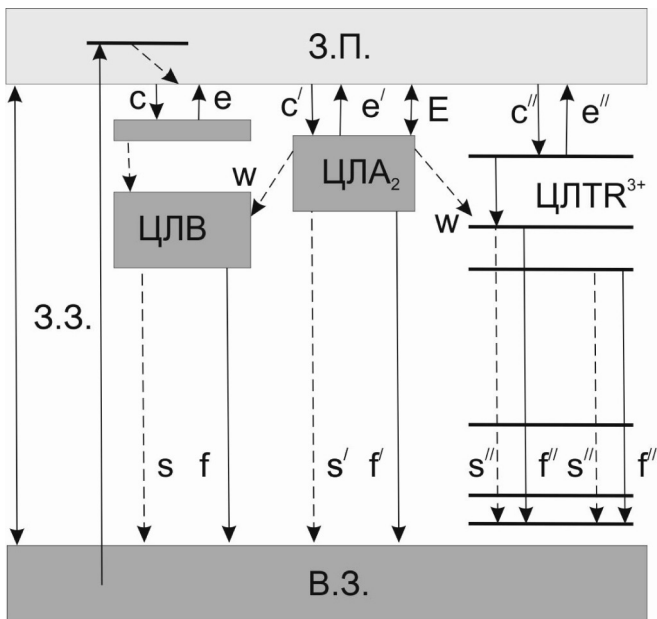


Рис. 3. Энергетическая схема процессов возбуждения (С-С'') и излучения ЦЛ А, В и TR<sup>3+</sup> в широкозонном диэлектрике цирконе. Вероятности процессов: f - f'' – излучательной, s - s'' – безизлучательной релаксации, e-e' – термической активации, w – сенсбилизации. В.З, З.З, З.П. – валентная, запрещенная зона и зона проводимости

300 К  $W(\text{ЦЛ}) = \text{РЛ}(300) / \text{РЛ}(77)$ , можно рассматривать как некий количественный параметр электронной системы и свойств («качества») кристаллов, в частности, в низкодефектных цирконах -  $W(\text{ЦЛВ}) > 1$ , а в высокодефектных -  $W \leq 1$ .

**Интегральная и монохроматическая ТСЛ, связь температурных эффектов РЛ и МТСЛ, параметры временного разгорания-послесвечения яркости ЦЛ и концентрации оптически активных ЦЗ.** После рентгеновского, в том числе низкотемпературного облучения цирконов у них наблюдается интенсивная ТСЛ (рис. 4); положение максимумов и соотношение

интенсивностей пиков ТСЛ зависит от типа и условий синтеза. Установлено, что спектральный состав пиков ТСЛ сложный, что достаточно типично для минералов, особенно в низкотемпературной области [Вотьяков и др., 1993]. На спектрах фиксируются ЦЛ АЗ, В и более слабые полосы ЦЛ А1; ЦЛ А2 не фиксируются. При высвечивании происходит перераспределение интенсивностей полос ПЛ АЗ и В между собой, причем этот эффект существенно зависит от типа образца, т.е. ЦЛ АЗ и В по-разному связаны с одними и теми же ЦЗ. Использование кривых МТСЛ (рис. 5), записанных в максимуме полосы излучения каждого из ЦЛ АЗ и В, позволяет проследить электронные процессы передачи энергии от ЦЗ к ЦЛ. Нормировка кривой МТСЛ на интенсивность РЛ того же ЦЛ с расчетом функции  $\theta_\lambda(T) = I_\lambda(\text{ТСЛ}, T) / I_\lambda(\text{РЛ}, T)$  (где  $I_\lambda(\text{ТСЛ}, T)$  и  $I_\lambda(\text{РЛ}, T)$  – интенсивности МТСЛ и РЛ при температуре T и длине волны  $\lambda$ ) позволяет провести количественные оценки относительной концентрации оптически активных ЦЗ. Кривая  $\theta_\lambda(T)$  частично учитывает эффекты, связанные с различиями концентраций ЦЛ в образцах и температурных зависимостей выхода свечения. Используя кинетические уравнения для населенностей уровней в модели кристаллофосфора с одним ЦЛ и несколькими ЦЗ, аппроксимирующей эксперимент по МТСЛ, можно показать, что площадь элементарного пика под нормированной кривой  $\theta_\lambda(T)$  зависит от дозы облучения и пропорциональна концентрации заполненных ЦЗ, связанных с ЦЛ, в полосе которого регистрировалось свечение. При фиксированной плотности возбуждения и условиях регистрации МТСЛ и РЛ ошибка в определении относительных концентраций ЦЗ, обусловленная различием макроскопических свойств образцов (масса, дисперсность, наличие фазовых включений), сводится к минимуму. Оценка концентрации ЦЗ по указанной методике возможна и для

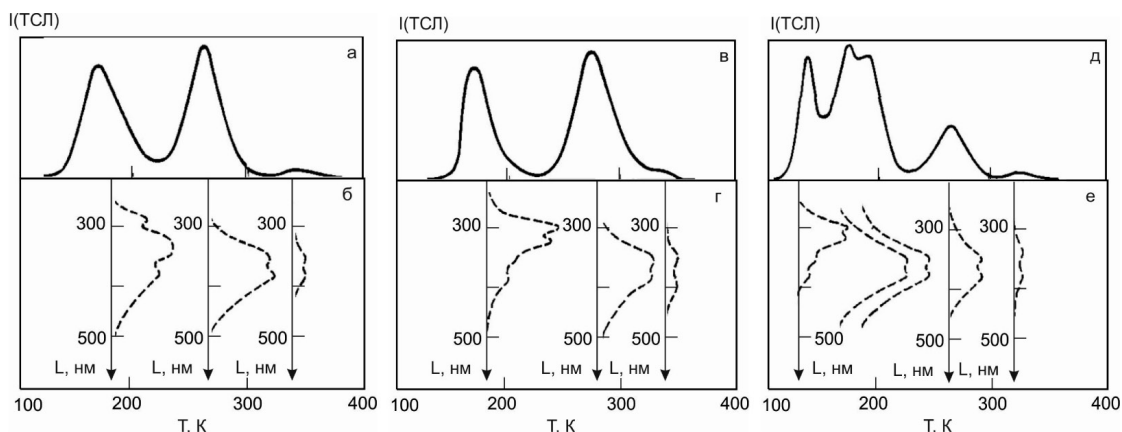


Рис. 4. Кривые интегральной ТСЛ (а, в, д) и ее спектрального состава (б, г, е) в расплавных (а-б), керамических (в-г) и гидротермальных (д-е) цирконах; скорость линейного нагрева 0.2 К/с

минерала, входящего в состав полиминеральной смеси, если у него имеются ЦЛ, полосы которых не перекрываются с таковыми у других минералов.

Установлено, что параметр  $\theta_\lambda(T)$  в полосе ЦЛ В варьирует в синтетических цирконах различных типов от 0.1 до 0.7 и зависит от типа и условий синтеза, в частности для ЦЗ, соответствующих пикам ТСЛ 135 и 170 К, отчетливо прослеживается уменьшение  $\theta_\lambda(T)$  при переходе от высокотемпературных образцов к низкотемпературным (рис. 5б); состав шихты также влияет на характеристики светозапасания образцов.

В случае значительного светозапасания у цирконов проявляется эффект временной инерционности РЛ – длительного разгорания и послесвечения при включении (выключении) возбуждения: на кривой зависимости интенсивности свечения от времени облучения после быстрого (с временной постоянной порядка единиц/долей мкс) начального скачка выделяется длительный временной интервал роста интенсивности (рис. 2г). Разгорание вызвано уменьшением во времени оттока энергии на заполнение ЦЗ; достижение стационарного значения наступает только после полного светозапасания. Кинетика разгорания в цирконах аппроксимируется экспонентой с временным параметром  $\tau=10-15$  с; величина эффекта, амплитудный параметр  $\alpha=(1-I_0/I_{\text{стац}})$ , достигает 0.5-0.6. Значения  $\alpha$  и  $\tau$  зависят от температуры наблюдения; температурные интервалы их изменения сопоставимы с пиками ТСЛ.

Амплитудный параметр определяется концентрацией ЦЗ в образце. При заданной температуре эффект разгорания ярче выражен ( $\alpha$  больше) в образцах с высокой концентрацией стабильных при данной температуре ЦЗ. Временной параметр  $\tau$  определяется вероятностью захвата свободных носителей ловушечными уровнями и зависит от их природы.

После отключения рентгеновского возбуждения на кривой затухания выделяется быстрый спад и последующее медленное уменьшение, причем основной, беккерелевский, участок затухания аппроксимируется гиперболой  $1/(b+t)^m$  ( $b$  – параметр затухания); значение  $m$  определяется соотношением сечений захвата носителей заряда ЦЗ и центрами рекомбинации. В области пиков ТСЛ длительное затухание обусловлено конечной скоростью опустошения соответствующих ЦЗ. Слабое послесвечение у образцов наблюдается и вне пиков ТСЛ; оно, по-видимому, связано с туннельной рекомбинацией захваченных на ЦЗ носителей; величина эффекта и форма кривой затухания определяются природой ЦЗ и ЦЛ, дозой облучения, а также температурой наблюдения.

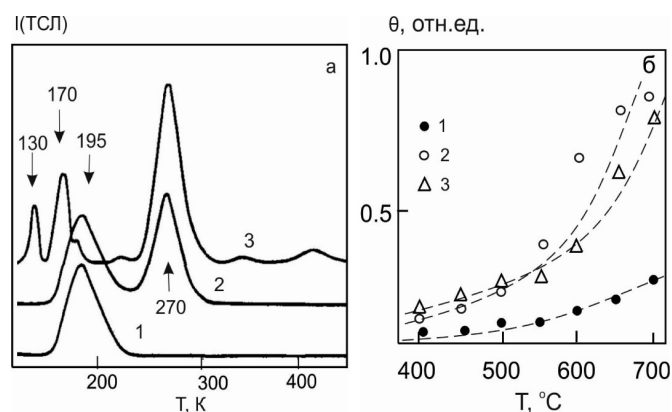


Рис. 5. Кривые МТСЛ, записанные в полосах 290 (1) и 400 нм (2, 3) в расплавленных цирконах (1-2 – флюс  $\text{MoO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; 3 – флюс  $\text{MoO}_3$ , активация Ti); зависимость параметра  $\theta$  – концентрации ЦЗ, оптически активных в полосе ЦЛ В и соответствующих пикам ТСЛ 260 (1), 170(2) 135 К (3), от температуры синтеза гидротермальных цирконов

Таким образом облучение синтетических цирконов рентгеном приводит к перезарядке содержащихся в них переменновалентных примесных и собственных дефектов, переводя электронную систему в неравновесное состояние. На дефектах, играющих роль ЦЗ, аккумулируется энергия. Последующая термическая дезактивация этих центров приводит к высвобождению носителей заряда, которые могут рекомбинировать на характерных для данной матрицы собственных (примесных) ЦЛ и вызывать ТСЛ кристаллов. Таким образом ТСЛ «объединяет» и связывает радиационно-термическую перезарядку переменновалентных дефектов и высвечивание энергии на ЦЛ. Метод МТСЛ составляет неотъемлемую часть комплекса спектроскопических исследований, поскольку он во многом дополняет и расширяет информацию об электронной структуре ЦЛ и ЦЗ.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке проекта РФФИ №20-05-00403А.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вотьяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Монография. Екатеринбург, УИФ Наука, 1993. 236 с.
2. Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я. Спектроскопия цирконов: свойства, геологические приложения. М.: Наука. 1988.
3. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 356 P.

4. Götze J. Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application // *Mineralogical Magazine*. 2009. V. 73(4). 645–671.
5. Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K., Bray C.J. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68(18). P. 3741–3759.
6. Götze J., Plötze M., Habermann D. Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz. A review // *Mineralogy and Petrology*. 2001. V. 71(3–4). P. 225–250.
7. MacRae C.M., Wilson N.C. Luminescence Database Minerals and Materials // *Microsc. Microanal.* 2008. V. 14. P. 184–204.
8. Waychunas G. Luminescence Spectroscopy // *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences*. 2014. V. 78. P. 175–218.