

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИРКОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Щапова Ю.В.*, Вотяков С.Л.*, Иванов В.Ю.*, Пустоваров В.А.****

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

***Уральский государственный технический университет, Екатеринбург*

Исследования по люминесценции минералов имеют длительную историю; в многочисленных публикациях выполнен анализ спектров и кинетики свечения при фото-, рентгеновском, термо-, катодном и других типах возбуждения, проведена интерпретация природы примесных и собственных центров люминесценции (ЦЛ) минералов. В настоящее время эпицентр люминесцентных исследований сместился к работам по изучению свечения, индуцированного синхротронным излучением (СИ), мощным электромагнитным излучением в диапазоне энергий от ИК до рентгеновской области с непрерывным спектром, высокой степенью поляризации, большой интенсивности (на несколько порядков интенсивнее излучения рентгеновских трубок), малой расходимости и длительности импульсов до 10^{-10} с. Использование СИ для возбуждения свечения дает новую информацию об электронном строении, о природе собственной люминесценции и структуре дефектов, об образовании, эффектах автолокализации и излучательном распаде экситонов – связанных состояний электрона и дырки, однако для минералов публикации в данном направлении практически отсутствуют. Циркон – ярко люминесцирующий минерал; люминесцентные методы традиционно широко привлекаются для изучения его примесных и собственных дефектов; они имеют важное практическое значение в связи с решением проблем замкнутости U,Th-Pb-системы при определении абсолютного возраста цирконов, для прогнозирования сохранности цирконовых керамик, перспективных для утилизации радиоактивных элементов –

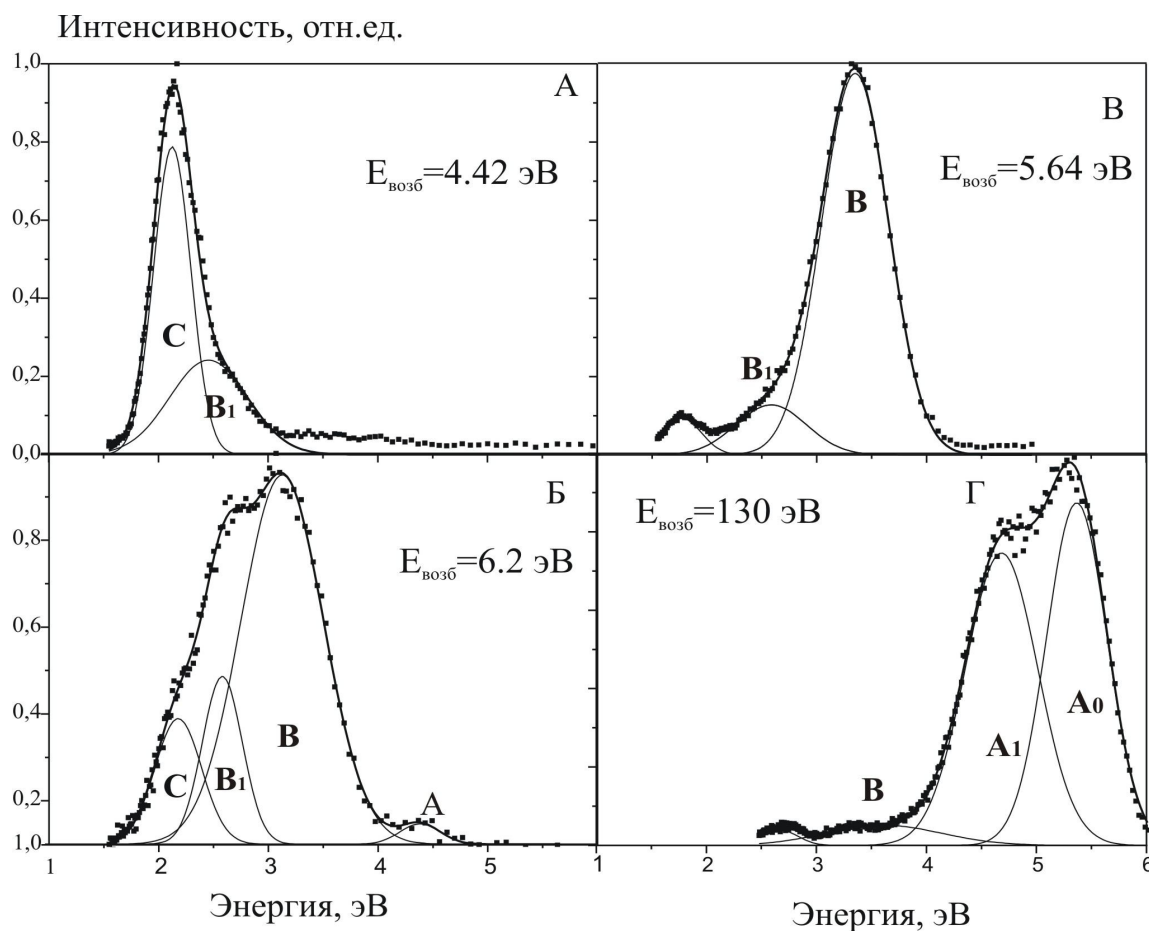


Рис. 1. Спектры люминесценции при синхротронном возбуждении с энергией $E_{\text{возб}} = 4.42$ эВ (а), 6.2 эВ (б), 5.64 эВ (в) и 130 эВ (г) в цирконах I (а-б) и II (в, г) при $T=10$ К.

Таблица 1

Энергия (E) и полуширина (DE) максимумов полос синхротронной люминесценции в цирконах I и II при температурах наблюдения 300 и 10 К

Проба циркона	Т К	E и ? E, эВ					
		D (Fe ³⁺ ?)	C	B ₁	B	A ₂	A ₁
I	300	1.76	2.12	2.60	3.38	-	4.95
		0.2	0.36	0.31	0.98		0.89
	10	-	2.22	2.69	3.31	4.38	4.81
			0.42	0.32	0.82	0.57	0.82
II	300	1.83	2.20	2.70	3.45	-	4.86
		0.3	0.30	0.33	1.04		0.89
	10	1.83	2.30	2.65	3.36	4.39	4.85
		0.3	0.29	0.27	0.82	0.54	0.78

оружейного плутония и др.; люминесценция циркона достаточно эффективна в петрогенетических приложениях: генезис минерала, его термическая и радиационная история влияют на его свечение (см. литературу).

Цель работы – изучение люминесцентных свойств природного циркона при его селективном возбуждении СИ с энергией от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона и температурах от комнатных до гелиевых, анализ спектров свечения, отражения, возбуждения люминесценции и кинетики послесвечения в исходном кристалле и после его окислительного отжига в лабораторных условиях.

Результаты. Изучены люминесцентные свойства двух монокристаллов высококристаллического циркона из кимберлитовой трубки Мир (Якутия): исходного, содержащего ростовые дефекты и испытавшего воздействие авторадикационных процессов, и отожженного в лабораторных условиях на воздухе при $T=1200^{\circ}\text{C}$ с целью термовосстановления его кристаллической структуры – заживления ростовых и радиационных дефектов. Измерения проведены на синхротроне DORIS, HASYLAB (Гамбург): на станции SUPERLUMI люминесценция возбуждалась ВУФ-излучением (5-21 эВ); спектры люминесценции регистрировались в области 2.5-6 эВ; на канале BW3 свечение возбуждалось мягким рентгеновским излучением (50-200 и 500-620 эВ). На спектрах свечения кристаллов (рис. 1, табл. 1) выделено большое число широкополосных ЦЛ, которые объединены в три основные группы: «ультрафиолетовые» ЦЛ A_2 и A_1 ($E_{\text{макс}} = 4.3-4.5$ и $4.7-5.0$ эВ), «сине-зеленые» ЦЛ B_1 и B ($2.6-2.7$ и $3.3-3.5$ эВ), «желтые» ЦЛ C ($2.1-2.3$ эВ) и инфракрасные ЦЛ D ($1.7-1.8$ эВ); при возбуждении мягким рентгеновским излучением зарегистрирован ЦЛ A_0 ($5.6-5.7$ эВ) с малым временем жизни (4 нс). Эксперименты выполнены при температурах 300 и 10 К; проанализированы спектры возбуждения основных полос; рассмотрена их физическая природа; проведено сопоставление люминесцентных свойств кристалла, содержащего ростовые и радиационные дефекты структуры, и кристалла того же примесного состава с термически рекристаллизованной структурой. Рассмотрены особенности зонного строения циркона; выполнена оценка ширины запрещенной зоны минерала ($E_g = 7.1$ эВ). Селективное возбуждение цирконов с различной относительно ширины запрещенной зоны ($E_{\text{возб}} < E_g$, $E_{\text{возб}} \sim E_g$ и $E_{\text{возб}} \gg E_g$; рис. 1) энергией возбуждающего СИ использовано для разделения наблюдаемых полос на связанные со свечением дефектов примесной или собственной (ростовой, радиационной) природы (люминесцентные полосы с $E_{\text{макс}} = 2.1, 2.7-2.8$ и $3.2-3.3$ эВ) и со свечением матрицы, возможно, с участием экситонов (полосы с $E_{\text{макс}} = 4.4-4.7$ и 5.4). В послесвечении циркона в области 5.4 эВ выявлена короткоживущая компонента с постоянной времени 4 нс. Сделан вывод, что с учетом высоких значений ширины запрещенной зоны в цирконе ($E_g = 7.1$ эВ), а также в других силикатных и фосфатных минералах для построения в них обоснованных моделей центров свечения требуются исследования как внутри-, так и межзонных электронных процессов, которые могут быть проведены только с использованием СИ.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», а также в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.