

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИРКОНА
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ****Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров**

Исследования по люминесценции неорганических природных и синтетических материалов – минералов, кристаллов, керамик, стекол и др. имеют достаточно длительную историю, которая начиналась с описательных работ первой половины XX века, где лишь визуально фиксировалось свечение, и была продолжена работами второй половины прошлого века, в которых был выполнен анализ спектров и кинетики свечения при фото-, рентгеновском, термо-, катодном и других типах возбуждения, проведена интерпретация природы примесных и собственных центров люминесценции (ЦЛ) для подавляющего числа минералов и их синтетических аналогов. В настоящее время эпицентр люминесцентных исследований сместился к работам по изучению свечения, индуцированного синхротронным излучением (СИ); число подобных исследований для синтетических кристаллов (в частности, разнообразных оксидов со сложной кислородной подрешеткой) велико; напротив, для природных соединений публикации в данном направлении практически отсутствуют.

Чем обусловлен повышенный интерес исследователей к люминесцентным экспериментам с СИ, связанным с большими капиталовложениями и затратами на создание научных центров коллективного пользования на синхротронах? Использование СИ для возбуждения свечения твердых тел дает совершенно новую дополнительную информацию об их электронном строении, в том числе о природе собственной люминесценции и структуре дефектов, об образовании, эффектах автолокализации и излучательном распаде экситонов – связанных состояний электрона и дырки. В синхротроне ускоренно движущимися зарядами (электронами) генерируется мощное электромагнитное излучение в широком диапазоне энергий – от долей и единиц эВ (ИК, видимая, УФ и ВУФ-области) и до сотен кэВ (рентгеновская область) с непрерывным спектром, высокой степенью поляризации, большой интенсивностью (на несколько порядков интенсивнее излучения рентгеновских трубок), чрезвычайно малой расходимостью, малой длительностью импульсов (до 10^{-10} с). В настоящее время в 18 странах мира работает около 50 синх-

ротронов разных поколений, характеризующихся различной мощностью и качеством СИ; к синхротронам третьего поколения относятся ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), Гренобль, Франция; Spring-8, Япония; APS (Advanced Photon Source), Арагоннская национальная лаборатория, США; DORIS, HASYLAB, Германия, Гамбург.

Природный циркон – хорошо люминесцирующий минерал; люминесцентные методы традиционно широко привлекаются для изучения его примесных и собственных дефектов. Подобные исследования имеют важное практическое значение, в частности, в связи с решением проблем замкнутости U,Th-Pb-системы при определении абсолютного возраста цирконов, а также для прогнозирования сохранности цирконовых керамик, перспективных для утилизации радиоактивных элементов, например, Pu [Ewing et al., 2003]. Люминесцентные методы достаточно эффективны в петрогенетических приложениях: они позволяют устанавливать взаимосвязь дефектов с условиями генезиса минерала и его эволюции (термической, радиационной). Большое число работ посвящено изучению люминесценции циркона при катодном [например, Poller et al., 2001; Remond et al., 2000; Kempe et al., 2000; Gotze et al., 1999; Hanchar and Rudnic, 1995], фото- [Тарашан, 1978; Вотяков и др., 1986], рентгеновском [Краснобаев и др., 1988], лазерном [Gaft, 2002], ионо- [Correcher et al., 2007] и термовозбуждении [Kirsh and Townsend, 1987; Краснобаев и др., 1988; Laruhin et al., 2002]. Однако для построения обоснованных моделей центров свечения в цирконе требуются исследования как внутри-, так и межзонных электронных процессов, проведение исследований при пониженных температурах и анализ кинетики процессов. Имея ввиду характерные для силикатов высокие значения ширины запрещенной зоны (выше 4-5 эВ), такие исследования могут быть проведены только с использованием СИ. Тем не менее, ранее об изучении люминесценции цирконов, индуцированной СИ, не сообщалось. Отметим, что исследования оптических свойств ортосиликатов, в том числе и циркона, актуальны и в связи с их применением в оптоэлектро-

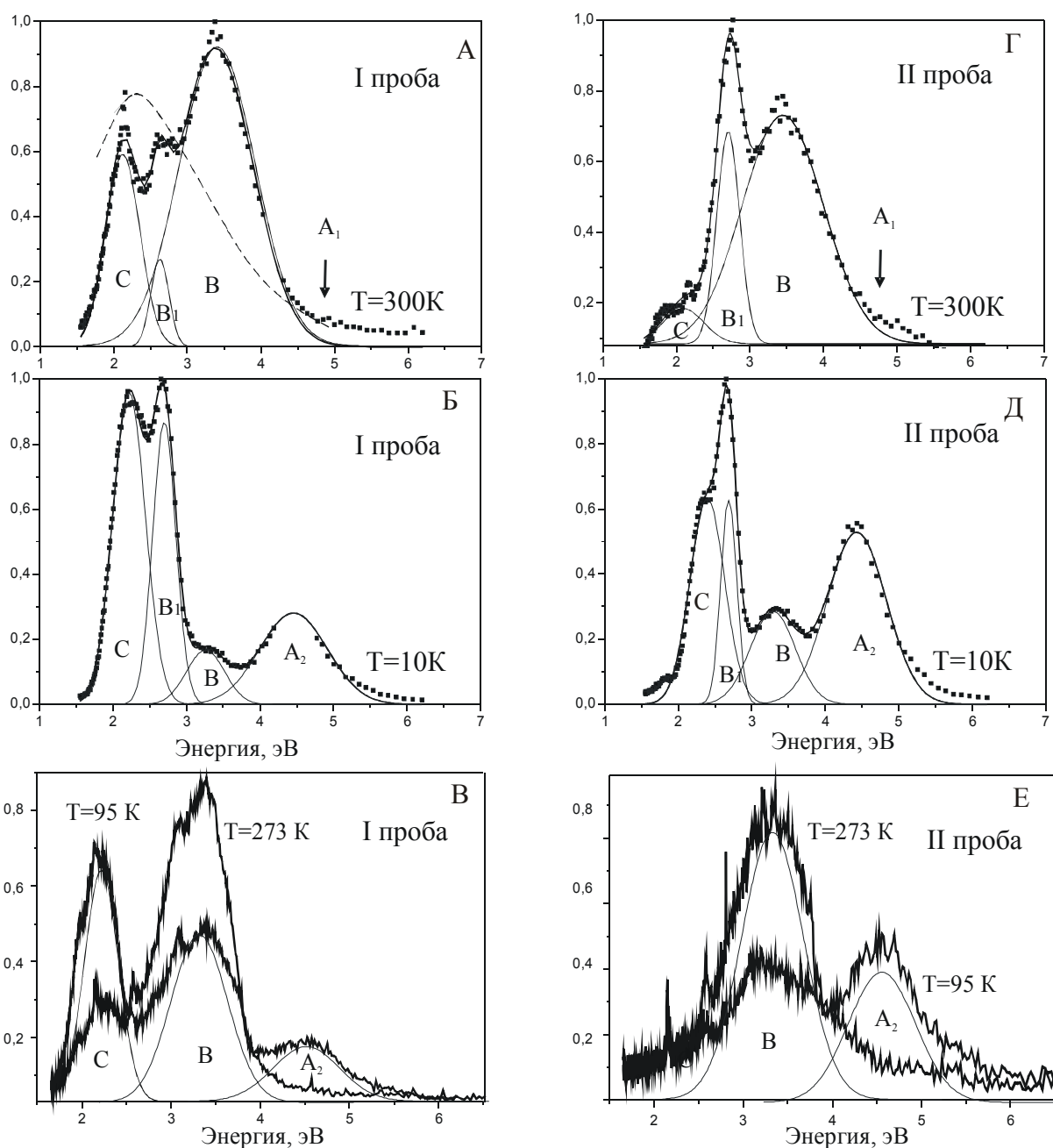


Рис. 1. Спектры люминесценции исходного (проба I – А, Б, В) и отожженного (проба II – Г, Д, Е) образцов циркона при возбуждении синхротронным излучением с энергией 6,89 эВ (А, Б, Г, Д) и рентгеном (В, Е) и их разложение на компоненты гауссовой формы, $T_{набл.} = 300$ К (А, Г), 10 К (Б, Д) и 95 и 273 К (В, Е).

Источник рентгеновского излучения УРС-55 (напряжение 45 кВ, ток 10 мА).

Пунктиром показана функция передачи монохроматора ARC SpectraPro-308i.

нике; для этих целей особенно актуальны поисковые исследования проявления экситонов в их люминесценции.

Цель работы

Изучение люминесцентных свойств природного циркона – спектров его свечения при

селективном возбуждении СИ с энергией от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона и температурах от комнатных до гелиевых, спектров его возбуждения и отражения, а также кинетики свечения короткоживущих центров люминесценции.

Образцы

Два монокристалла циркона из кимберлитовой трубки Мир (Якутия) – исходный (далее проба I), содержащий ростовые и радиационные дефекты, и отожженный в лабораторных условиях на воздухе при $T=1200$ °С с целью термовосстановления его кристаллической структуры (далее проба II).

Методики исследования

Измерения проводились на синхротроне DORIS, HASYLAB (г. Гамбург, Германия); на станции SUPERLUMI [Zimmerer, 1991] возбуждение люминесценции ВУФ-излучением в области 5-21 эВ производилось через вакуумный монохроматор со спектральным разрешением 0,32 нм (при энергии квантов 10 эВ). Спектры люминесценции (СЛ) в области 2,5-6 эВ регистрировались фотоумножителем R6358P (Hamamatsu) через монохроматор ARC SpectraPro-308i (решетка 300 штр/мм) с максимальной чувствительностью в области 500 нм (эффективность решетки, определяющая спектральную чувствительность приемного тракта, приведена на рис. 1). На канале BW3 [Larsson et al., 1994] производилось возбуждение образцов мягким рентгеновским излучением в области 50-200 и 500-620 эВ; при этом для монохроматизации излучения использовался монохроматор Zeiss SX700; спектры люминесценции измерялись вторым вакуумным монохроматором и фотоумножителем на микроканальной пластине MCP 1645 (Hamamatsu). Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) корректировались на эквивалентное число падающих фотонов; СЛ приведены в работе без коррекции. СЛ и СВЛ регистрировались как с интегрированием по времени воздействия импульса СИ, так и в режиме с временным разрешением; временное разрешение регистрирующей системы составляло около 0,2 нс и определялось, в основном, эффективной длительностью импульса СИ 207 пс. Период следования сгустков электронов («bunch») в кольце синхротрона DORIS (192 нс при наших экспериментах) определял верхнюю границу регистрируемых кинетик свечения.

Спектры отражения (СО) измерены одновременно с СВЛ при угле падения СИ около $17,5^\circ$. Для исключения вклада люминесценции в формирование СО, последние регистрировали в быстром временном окне. Исследуемый образец помещался в рабочую камеру, в которой поддерживался сверхвысокий вакуум 10^{-8} Па; охлаждение образца производилось парами гелия; спектры регистрировались при температурах 10 и 300 К. Апертура пучка синхротронного излучения составляла $3 \times 0,5$ мм.

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции при температурах наблюдения 300 и 10 К. На рис. 1 (А, Б, Г, Д) приведены СЛ цирконов I и II с их разложением на индивидуальные гауссовы компоненты, полученные при возбуждении СИ с энергией 6,89 эВ при 300 и 10 К. Установлено, что при использовании для возбуждения СИ с энергией порядка ширины запрещенной зоны (E_g) в спектрах проявляется максимальное число ЦЛ. Заметим, что вид спектров свечения при возбуждении СИ с энергией 6,89 эВ близок к таковому при возбуждении рентгеном (рис. 1, В, Е) и соответствует имеющимся в литературе данным по люминесценции цирконов при высокоэнергетическом возбуждении: на спектрах выделяются три основные группы широких полос: (1) в ультрафиолетовой (4,4-4,5 эВ, ЦЛ A_2 , и 4,7-4,9 эВ, ЦЛ A_1 , согласно обозначениям [Краснобаев и др., 1988]), (2) в сине-зеленой (2,7 эВ и 3,3-3,5 эВ, ЦЛ B_1 и B , соответственно) и (3) в желтой (2,2-2,4 эВ, ЦЛ C) областях спектра (табл. 1). Отметим, что полоса A_1 при 300 К наблюдается в спектрах в виде высокоэнергетического крыла полосы B ; ее низкая яркость (светосумма) отражает как генетические особенности проб [Краснобаев и др., 1988], так и специфику спектральной чувствительности тракта регистрации на станции SUPERLUMI, которая имеет резкий «завал» в области 4-5 эВ (см. рис. 1, А) вследствие использования монохроматора видимого диапазона. Полоса A_2 в цирконах I и II регистрируется только при пониженных температурах; полоса свечения A_3 (3,9-4,2 эВ), о которой сообщалось в [Краснобаев и др., 1988], в явной форме не выделяется. Вследствие того, что разрешение тракта регистрации, настроенного для измерения широких полос свечения, составляло порядка 10 нм (монохроматор ARC Spectra Pro 308i с решеткой 300 штр/мм при щели 1 мм), узкие ли-

Энергия и полуширина максимумов полос А-С в спектрах люминесценции I и II проб циркона при температурах наблюдения 300 и 10 К

Проба циркона	Температура наблюдения, К	Энергия и полуширина максимумов, эВ			
		С	В ₁	В	А ₂
I	300	2,12 (0,46)	2,63 (0,24)	3,38 (1,03)	-
I	10	2,22 (0,45)	2,70 (0,32)	3,36 (0,52)	4,46 (0,59)
II	300	2,09 (0,56)	2,70 (0,31)	3,45 (1,10)	-
II	10	2,40 (0,47)	2,69 (0,22)	3,29 (0,61)	4,43 (0,80)

нии в области 2-5,5 эВ, обусловленные f-f переходами ионов TR^{3+} и типичные для большинства цирконов, практически не выделяются. С понижением температуры наблюдения от 300 до 10 К положения максимумов полос свечения и их полуширин существенно изменяются (см. табл. 1); при этом также происходит существенное перераспределение яркости свечения в полосах (рис. 2), изменяется форма огибающей спектра. В СЛ цирконов I и II при 300 К доминирует полоса В; с понижением температуры яркость этой полосы значительно уменьшается; при этом она сужается почти в два раза, а положение максимума сдвигается в область низких энергий. Такое поведение полосы может быть следствием наличия термической стадии процесса возбуждения люминесценции или участия в процессе свечения некоторых дефектов, концентрация которых сильно зависит от температуры; при этом нами не исключается и то, что при низких температурах могут иметь место процессы конкурирующего захвата носителей различными ЦЛ (подобная температурная зависимость свечения в полосе В для синтетического циркона описана в [Краснобаев и др., 1988], где сообщалось, что наряду с низкотемпературным спадом свечения, имеется участок высокотемпературного тушения ЦЛ В при $T > 350$ К).

Второй по яркости (по величине светосуммы) при 300 К в цирконе I является полоса С, а в цирконе II – полоса В₁. В цирконе I интенсивности свечения ЦЛ С и В₁ с понижением температуры увеличиваются, причем ЦЛ С становится доминирующей в спектре. В цирконе II свечение в полосе С также существенно увеличивается по интенсивности с понижением температуры, тогда как свечение в полосе В₁

практически не изменяется. С понижением температуры положение полосы С сдвигается в область высоких энергий, а ширина несколько уменьшается; положение полосы В₁ слабо зависит от температуры. Полоса А₂ при 300 К практически отсутствует в обоих образцах и регистрируется только при 10 К (в пробе II она доминирует).

Сравнение результатов исследования цирконов I и II показывает, что высокотемпературный отжиг на воздухе существенно влияет на их люминесцентные свойства, приводя, в частности, к преобладанию (при 10 К) ультрафиолетовой люминесценции в пробе II вместо желтой люминесценции в пробе I. Известно [Ewing et al., 2003, Nasdala et al., 2002], что при отжиге цирконов протекает целый ряд физических процессов, вероятность которых зависит от исходной структуры и примесного состава образцов, а именно: залечивание кислородных вакансий и вакансий Zr, отжиг радиационных дефектов, миграция примесей, рекристаллизация радиационно-поврежденных областей, перезарядка примесных катионов и др. Можно предполагать, что уменьшение свечения в полосе С после окислительного отжига связано с уменьшением концентрации некоторых структурных дефектов (вакансий, локальных искажений полиэдров и др.). Цирконы кимберлитов содержат очень низкие концентрации примесей радиоактивных элементов; это позволяет предполагать, что доминирующими в них являются не радиационные, а ростовые дефекты. Малое влияние отжига на светосумму в полосе В свидетельствует о том, что соответствующие ЦЛ имеют, вероятно, примесную природу. Преобладание полосы А₂ в спектре отожженного циркона указывает на рост эффективности свечения со-

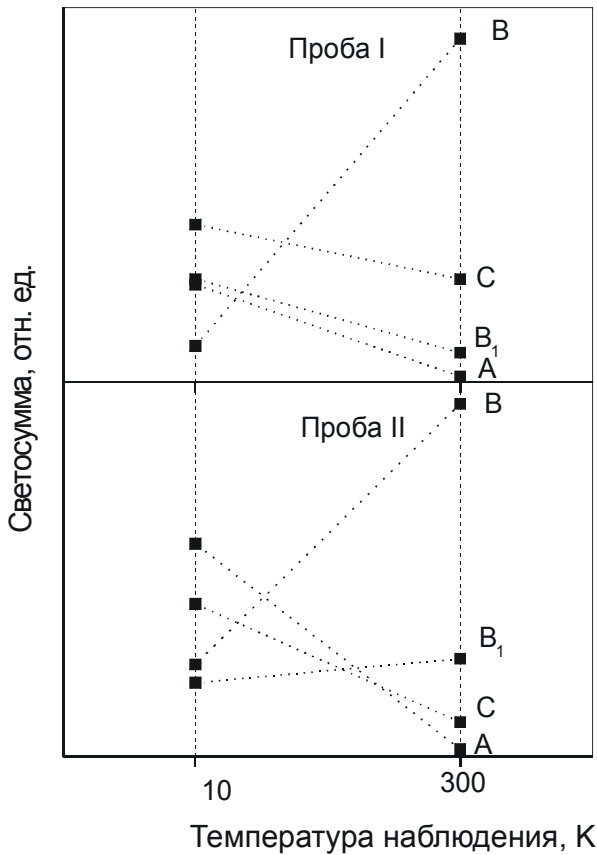


Рис. 2. Температурные вариации относительной яркости свечения (относительной светосуммы) различных полос в спектрах цирконов I и II при возбуждении СИ с энергий 6,89 эВ.

ответствующего ЦЛ в отожженном цирконе с совершенной кристаллической структурой по сравнению с исходным кристаллом, имеющим дефекты.

Оценка ширины запрещенной зоны. Детальное описание рекомбинационных процессов в цирконе требует привлечения сведений о ширине его запрещенной зоны, электронном строении границ разрешенных зон (валентной и зоны проводимости), механизмах межзонных электронных переходов. Для циркона подобные экспериментальные данные ограничены и противоречивы. Энергия края собственного поглощения циркона, оцененная в [Краснобаев и др., 1988] по точке перегиба спектральной кривой поглощения для наиболее чистых природных образцов из кимберлитов составляет 5,70 эВ. Полоса 4,71 эВ, наложенная в спектре на собственный край поглощения, в соответствии с [Fielding, 1970] приписана переходам с переносом заряда в примесных комплексах урана. Заметим, что в [Таран, 1979] указанная полоса,

напротив, связывалась с дырочными центрами на собственных дефектах SiO_4^{3-} . В [Demiray et al., 1970] по измерениям спектров отражения порошковых синтетических цирконов значение E_g было оценено величиной 5,95 эВ; при этом поглощение в полосе 4,65 эВ приписывалось d-d переходам иона ванадия в кристаллическом поле. Указанные значения E_g не соответствуют приведенным в [Richman et al., 1967; Nasdala et al., 2003] существенно меньшим величинам края собственного поглощения циркона 4,09 эВ и 4,34 эВ, соответственно. По данным [Robertson, 2002] ширина запрещенной зоны циркона составляет 6,5 эВ. По данным наших расчетов электронной структуры циркона [Щапова и др., 2004] собственные электронные переходы $\text{O}2p \rightarrow \text{Zr}4d$ начинаются при энергии 5,3 эВ; первый заметный пик плотности кислородных состояний дает расчетную величину энергии переходов 6,6 эВ. Экспериментальные данные о влиянии радиационных повреждений на величину энергетической щели практически отсутствуют; в [Nasdala et al., 2003] высказано предположение о том, что при радиационном повреждении структуры циркона следует ожидать сдвига края поглощения из ближней ультрафиолетовой в видимую область спектра.

Классическая экспериментальная оценка ширины запрещенной зоны кристалла подразумевает анализ температурного поведения длинноволнового края фундаментального поглощения с применением правила Урбаха [Moser et al., 1956]. Приближенные оценки ширины запрещенной зоны могут быть выполнены по спектрам отражения или возбуждения собственной люминесценции кристалла. Спектр отражения циркона I приведен на рис. 3, Г; видно, что начало роста отражения при 10 К соответствует энергии 5,5 эВ; фиксируется также небольшой перегиб при 6,3 эВ; первый максимум наблюдается при 7,1 эВ. Известно, что выраженные узкие пики СО широкощелевых диэлектриков могут соответствовать рождению экситонов; такое отражение характерно, в частности, для кристаллического кварца [Силинь и др., 1985]. В сложных оксидных кристаллах с низкой симметрией кислородной подрешетки вследствие сильного экситон-фононного взаимодействия экситонное отражение может проявляться в виде широких полос; такое поведение характерно, например, для синтетических оксиортосиликатов [Иванов и др., 2008]. По аналогии с оксиортосиликатами, максимум СО при 7,1 эВ

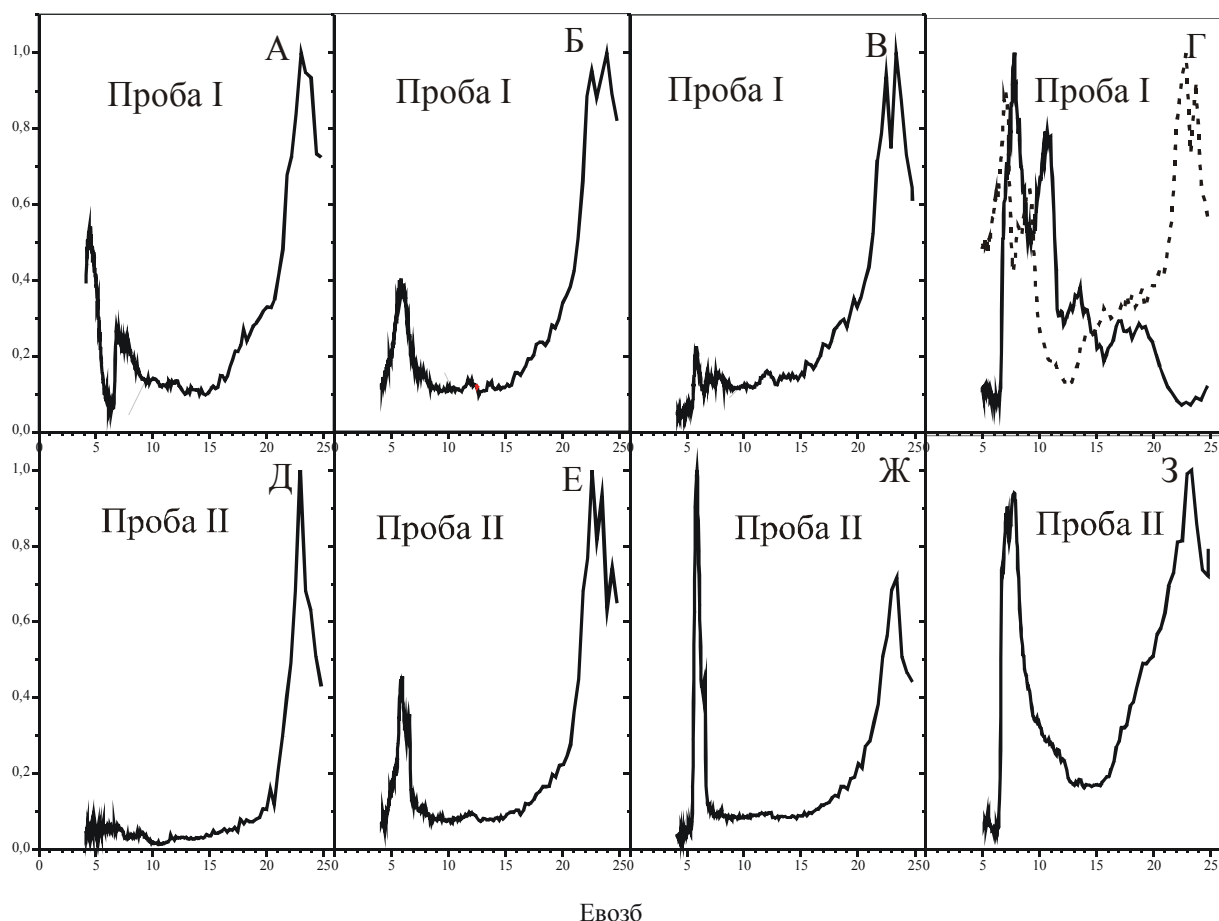


Рис. 3. Спектр отражения (пунктир) и спектры возбуждения люминесценции (сплошные линии) в полосах С (А, Д), V_1 (Б, Е), В (В, Ж) и A_1 (Г, З) исходного (проба I, А-Г) и отожженно-го (проба II, Д-З) образцов циркона, $T_{набл.} = 10$ К. СВЛ измерялись при энергиях квантов света излучения 1,97 эВ (А, Д), 2,81 эВ (Б, Е), 3,81 эВ (В), 3,31 эВ (Ж), 4,68 эВ (Г, З).

может быть интерпретирован как пик экситонного отражения циркона.

Оценка ширины запрещенной зоны циркона сделана нами также по пороговой энергии возбуждения люминесценции при 10 К в наиболее высокоэнергетической полосе A_1 (рис. 3, Г, З). Предполагалось, что свечение в данной полосе имеет собственный характер и возбуждается межзонными электронными переходами с энергией порядка E_g . Данное предположение основано на модели ЦЛ A_1 , согласно которой свечение в соответствующей полосе 4,86-4,68 эВ может быть связано с локализацией экситонов на дефектных додекаэдрах ZrO_8 . Начало СВЛ в полосе A_1 лежит в области 6,6 и 6,4 эВ для цирконов I и II, соответственно. Первый острый максимум СВЛ для пробы I соответствует 7,8 эВ (имеется также перегиб при 6,8-7,1 эВ); для пробы II острые максимумы регистрируются при 7,1 и 7,8 эВ. Эти результаты позволяют оценить энергию возбуждения экс-

тонного свечения величиной 7,1 эВ.

Таким образом, по совокупности полученных данных можно заключить, что начало фундаментального поглощения циркона соответствует энергии 6,4-6,6 эВ; возбуждение, предположительно связанное с рождением экситонов, соответствует энергии 7,1 эВ. Поскольку, как правило, экситонное поглощение имеет энергию несколько ниже значения E_g , то можно предполагать, что истинное значение ширины запрещенной зоны несколько выше 7,1 эВ.

Спектры люминесценции при возбуждении СИ с различной энергией. На рис. 4, 5 и 1 приведены низкотемпературные (10 К) спектры цирконов при различных энергиях квантов возбуждающего СИ: при $E < E_g$ (УФ и видимое излучение), при $E \gg E_g$ (мягкое рентгеновское излучение) и при $E \sim E_g$ (УФ излучение в области края фундаментального поглощения), соответственно. При возбуждении СИ с $E < E_g$ наблюдаются полосы свечения С, V_1 и В, кото-

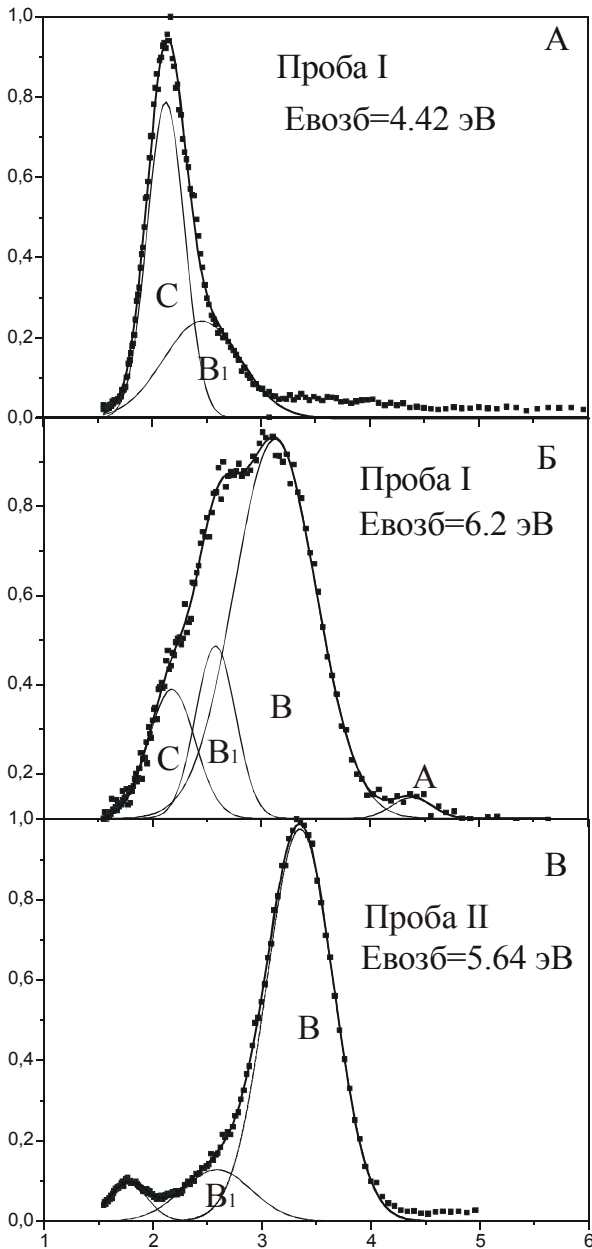


Рис. 4. Спектры люминесценции исходного (проба I, рис. А, Б) и отожженного (проба II, рис. В) образцов циркона при возбуждении квантами с энергией ниже E_g , $T_{набл.}=10$ К.

рые можно связывать с дефектами примесной (или собственной) ростовой (радиационной?) природы; уровни энергии соответствующих ЦЛ расположены в запрещенной зоне циркона. При возбуждении СИ с $E \sim E_g$, наряду с ЦЛ С, B_1 и В, регистрируются дополнительные полосы A_1 и A_2 (см. рис. 1 и табл. 1). При возбуждении СИ с $E \gg E_g$ наблюдается ЦЛ A_1 (полоса с максимумом 4,76 эВ и полушириной 0,8 эВ) и еще один дополнительный ЦЛ A_0 (полоса с мак-

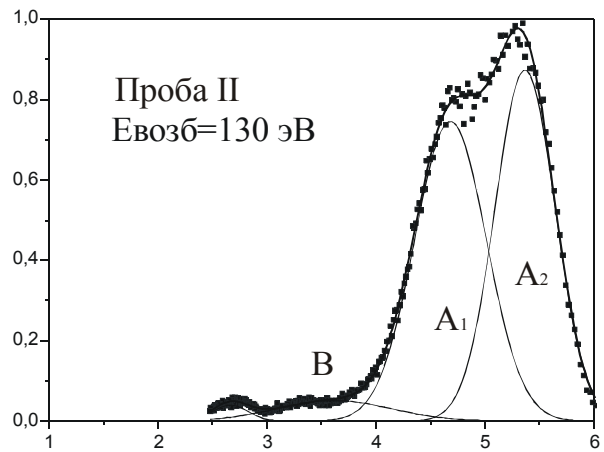


Рис. 5. Спектры люминесценции отожженного образца циркона (проба II) при возбуждении квантами с энергией 130 эВ, $T_{набл.}=10$ К

симумом 5,41 эВ и полушириной 0,5 эВ). Установлено, что с ростом энергии возбуждающего СИ от 130 эВ до 560 эВ интенсивности ЦЛ A_1 и A_0 увеличиваются и доминируют в СЛ, что свидетельствует в пользу собственной природы этих ЦЛ. Заметим, что ЦЛ A_1 и A_0 различаются кинетикой затухания: в послесвечении полосы A_0 наблюдается короткий экспоненциальный компонент с постоянной времени затухания порядка 0,5 нс; для полосы A_1 характерно затухание в микросекундном диапазоне. Присутствие двух полос собственного свечения с различной кинетикой затухания является типичным для сложных оксидов, в частности, для ортосиликатов [Ivanov et al., 2005-2006; Иванов и др., 2008], и может быть проявлением различных каналов релаксации электронных возбуждений в кристаллах со сложной структурой кислородной подрешетки.

Таким образом, селективное возбуждение циркона СИ с энергией $E < E_g$, $E \sim E_g$ и $E \gg E_g$ позволяет подразделить все наблюдаемые полосы свечения в цирконе на две группы: (1) полосы 2,1, 2,7-2,8 и 3,2-3,3 эВ, связанные, по-видимому, с дефектами примесной (или собственной) ростовой (радиационной?) природы; (2) полосы 4,4-4,7 и 5,4 эВ, связанные с собственным свечением циркона, возможно, с участием экситонов.

Спектры возбуждения люминесценции и модели ЦЛ. Интерпретация природы широкополосных ЦЛ А-С в цирконе неоднозначна. Так, в [Lassoni et al., 1980] предполагалось, что голубая широкополосная люминесценция (с

максимумом $E=3,4$ эВ, по-видимому, ЦЛ В), как и в других силикатах, связана со свечением электронного центра на SiO_4 -тетраэдре (Si^{3+} центр) [см. также Yang et al., 1992; Kempe et al., 2000], возможно стабилизированного примесями [Gaft 1992; Claridge et al., 2000a]. Последнее предположение согласуется с гипотезой [Kirsh, Townsend, 1987; Laruhin et al., 2002] о том, что в термолюминесценцию с максимумом 3,2 эВ вовлечены как центры на SiO_4 -тетраэдрах, так и РЗЭ. На основании сопоставления концентрационных зависимостей интенсивности рентгенолюминесценции для синтетических кристаллов циркона, допированных Ti, с данными ЭПР в [Краснобаев и др., 1988] было предположено, что ЦЛ В возникают при изоморфных замещениях $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr}$. «Желтая» люминесценция ($E=2,2$ эВ, ЦЛ С) в большинстве работ связывалась с радиационными повреждениями структуры [Вотяков и др., 1986; Краснобаев и др., 1988; Gaft 1992, 2002; Remond et al., 1992, 2000; Kempe et al., 2000; Nasdala et al., 2002]. В первой из цитированных работ приводятся аргументы в пользу связи полосы С с дефектными $[\text{SiO}_3]^{3-}$ и $[\text{SiO}_2]^{1-}$ группировками (моно- и дивакансий кислорода); в [Claridge et al., 2000] предложена модель в виде электронных центров на SiO_4 -тетраэдрах, стабилизированных вакансиями Zr. В [Gaft, 2002] физическая модель ЦЛ С не приводится; для природных и синтетических образцов, облученных нейтронами и альфа-частицами, установлено, что максимум в спектре фотовозбуждения полосы С соответствует 4 эВ, а постоянная времени затухания 25-35 мкс. Для ЦЛ A_1 и A_2 , как указано выше, в ряде работ [Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001] высказано предположение об их собственной природе. Для получения дополнительных сведений о природе перечисленных ЦЛ нами выполнены измерения СВЛ основных широких полос в цирконе при температуре 10 К (рис. 3).

ЦЛ С в цирконе I имеет спектр возбуждения с максимумами 4,4 и 6,9 эВ, в то время как в цирконе II эффективность его возбуждения крайне низка (см. рис. 3 А, Д). Низкая яркость свечения ЦЛ С в отожженном образце свидетельствует о его связи с собственными дефектными фрагментами структуры ростовой (радиационной?) природы, которые залечиваются при отжиге [Краснобаев и др., 1988; Gaft, 2002]. По своим спектральным характеристикам (в первую очередь СЛ и СВЛ) ЦЛ С дос-

точно близок к собственному ЦЛ на немостиковом кислороде (так называемый ЦЛ NBOHC) в кварце [Силинь, Трухин, 1985; Skuja, 1998]; напомним, что в спектре свечения NBOHC выделяется максимум 1,85-1,95 эВ, постоянная затухания его послесвечения составляет 10-20 мкс, а в его СВЛ доминирует максимум 4,8 эВ (имеется также второй малоинтенсивный максимум при 2,0 эВ). В аморфном (или нейтронно-облученном кристаллическом) SiO_2 NBOHC-центр образуется за счет захвата дырки ионом кислорода при наличии разорванной мостиковой связи Si-O-Si. В структуре циркона все кислороды изолированных друг от друга тетраэдров SiO_4 имеют тройную координацию $\text{Si} - \text{O}_{-\text{Zr}}^{2-}$ это позволяет предположить, что аналогом NBOHC-центра в цирконе могут служить фрагменты, где связи O-Zr нарушены за счет образования вакансий атомов Zr (или сильного искажения полиэдров ZrO_8 и SiO_4 , приводящего к увеличению расстояний Zr-O и появлению «болтающихся» связей Si-O). Заметим, что образование вакансий Zr и появление структурных искажений действительно имеют место при метамиктизации циркона и радиационном расширении его структуры [Ewing et al., 2003]. Различие спектроскопических характеристик NBOHC-центра и ЦЛ С (смещение полосы поглощения последнего в область более низких энергий и уменьшение его стоксова сдвига) может быть объяснено различиями электронного строения тетраэдров SiO_4 в цирконе и кварце, в частности, различиями спектра электронных 2p-состояний мостикового Si-O-Si и трехкоординированного $\text{Si} - \text{O}_{-\text{Zr}}^{2-}$ атомов кислорода [Щапова и др., 2005]. Таким образом, одним из вероятных собственных структурных дефектов, ответственных за появление ЦЛ С и пика в его СВЛ 4,4 эВ, является искаженный SiO_4 -тетраэдр, ассоциированный с вакансией Zr. Наблюдаемый второй пик СВЛ 6,9 эВ близок к величине E_g циркона, на основании чего можно предполагать, что возбуждение ЦЛ С возможно также и в процессе фундаментального поглощения.

ЦЛ В, в цирконе I имеет максимум СВЛ при 5,8 эВ, а в цирконе II-два максимума при 5,9 и 6,6 эВ (см. рис. 3). Заметим, что ЦЛ С близкими спектральными параметрами (свечение при 2,7 эВ) хорошо известен для кристаллического и аморфного кварца; он связывается с присутствием в нем кислородно-дефицит-

ных центров ОДС(II) – вакансий или дивакансий кислорода. СВЛ данного ЦЛ в кварце имеет максимумы 3,15, 5,0 и 6,9 эВ, постоянная времени его затухания 10,2 мс; имеется вторая полоса «быстрого» высвечивания 4,3 эВ с постоянной времени 4 нс [Силинь, Трухин, 1985]; полосы свечения связываются, соответственно, с триплет-синглетным и синглет-синглетным переходами в ЦЛ. В качестве моделей центров в кварце рассматриваются двухкоординированный кремний (Si_2^0) или нейтральная кислородная вакансия между соседними атомами кремния; в [Skuja, 1998] показана возможность взаимного превращения данных дефектов в результате фотостимулированных процессов с участием решетки кристалла. Совершенно очевидно, что кислородно-дефицитные центры, аналогичные рассмотренным для кварца, присутствуют и в цирконе, имеющих ростовые (радиационные?) дефекты; характеристики соответствующих парамагнитных центров описаны, например, в [Краснобаев и др., 1988; Claridge, 2000]. В то же время несоответствие пиков СВЛ полосы V_1 пикам СВЛ кислородно-дефицитных центров в кварце не позволяет соотнести их напрямую и требует дополнительных исследований.

ЦЛ В характеризуется спектром возбуждения, практически совпадающим с таковым для ЦЛ V_1 (см. рис. 3), что указывает на наличие общего начального этапа в процессе возбуждения обоих ЦЛ. Сообщалось [Краснобаев и др., 1988] о корреляции свечения ЦЛ В и V_1 с концентрацией примеси Ti, что дает основание предполагать, что ЦЛ В представляет собой некоторый кислородно-дефицитный центр, ассоциированный с Ti, причем перенос энергии на излучательный уровень осуществляется термически (особенностью ЦЛ В является снижение яркости его люминесценции с понижением температуры, свидетельствующее о наличии некоторой термической стадии процесса).

ЦЛ A_1 имеет в цирконе I СВЛ с максимумами при 7,1, 7,8, 10,6 эВ и 13,5 эВ, а в цирконе II – при 7,1 и 7,8 эВ (см. рис. 3). Данный ЦЛ наиболее вероятно связывать со свечением экситонов, возбуждаемых в области края собственного поглощения (7,1, 7,8 эВ); в пользу этого предположения свидетельствует наблюдение данного свечения только при низких температурах (см. табл. 1), а также зарегистрированный нами рост ее интенсивности с ростом

энергии возбуждающего СИ. Возможность экситонного происхождения полосы A_1 отмечалась ранее [Краснобаев и др., 1988; Горобец, Рогожин, 2001]. Заметим, что наряду с полосой A_1 , возбуждаемая мягким рентгеновским излучением полоса A_0 также может иметь экситонную природу. Отличительной чертой СВЛ полосы A_1 в цирконе I является присутствие дополнительных пиков 10,6 и 13,5 эВ. Известно, что ряд полос в спектре поглощения кварца с энергиями выше 10,0 эВ (10,4, 11,6 и 14,4 эВ) связан с созданием трех типов автолокализованных экситонов [Силинь, Трухин, 1985]; указанные полосы характерны для структуры кремнезема, содержащей мостиковые атомы кислорода и отличающейся повышенной, по сравнению с ортосиликатами, степенью связности кремнекислородной подрешетки. В связи с этим вид СВЛ цирконе I позволяет предположить наличие полимеризованных участков его структуры, возникших, например, при сближении кремнекислородных тетраэдров при образовании вакансионных дефектов ростовой (радиационной?) природы. Аналогичный результат появления дополнительных пиков в спектрах возбуждения наблюдался и в ряду оксиортосиликатов Y_2SiO_5 - Lu_2SiO_5 - Sc_2SiO_5 ; он был интерпретирован как следствие сближения кремний-кислородных тетраэдров из-за уменьшения размеров катиона РЗЭ [Иванов и др., 2008]. Отсутствие дополнительных пиков в СВЛ пробы II, в таком случае, вполне согласуется с представлениями о восстановлении структуры цирконе с изолированными кремнекислородными тетраэдрами в процессе высокотемпературного окислительного отжига.

Выводы

Изучены люминесцентные свойства цирконе из кимберлитов при его селективном возбуждении СИ с различной энергией (от видимой области до мягкого рентгеновского диапазона) и при температурах 300 и 10 К; исследованы спектры свечения и возбуждения основных полос, рассмотрена физическая природа ЦЛ, проведено сопоставление люминесцентных свойств кристаллов, содержащих ростовые (радиационные?) дефекты структуры, и кристаллов того же примесного состава, но с термически рекристаллизованной структурой. Рассмотрены особенности зонного строения цирконе, в частности, получена оценка (7,1 эВ) для ширины запрещенной зоны E_g . Особенности

селективного возбуждения циркона СИ с энергией $E < E_g$, $E \sim E_g$ и $E >> E_g$ использованы для разделения наблюдаемых полос свечения в цирконе на две группы: (1) полосы 2,1, 2,7-2,8 и 3,2-3,3 эВ, связанные, по-видимому, с дефектами примесной или собственной ростовой (радиационной?) природы; (2) полосы 4,4-4,7 и 5,4 эВ, связанные с собственным свечением циркона, возможно, с участием экситонов. В послесвечении циркона в области 5,4 эВ выявлена короткоживущая компонента с постоянной времени 4 нс.

Список литературы

- Вотяков С.Л., Иванов И.П., Краснобаев А.А. и др.* Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер. 1986. Т. 22. С. 281-286.
- Горобец Б.С., Рогожин А.А.* Спектры люминесценции минералов. Справочник. Москва: РИЦ ВИМС «Минеральное сырье», 2001. 316 с.
- Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А. и др.* Собственная люминесценция редкоземельных силикатов // Физика твердого тела. 2008. (в печати).
- Краснобаев А.А., Вотяков С.Л., Крохалев В.Я.* Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.
- Силинь А.Р., Трухин А.Н.* В кн. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
- Таран М.Н.* Исследование природы окраски ювелирных цирконов // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наукова Думка, 1979. С. 50-56.
- Таращан А.* Люминесценция минералов. Киев: Наукова Думка, 1978. 296 с.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Вотяков К.С. и др.* Электронная структура и природа собственной окраски кристаллического и слабодетамиктизированного циркона (по данным квантовохимических расчетов) // Ежегодник-2004. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2005. С. 433-443.
- Claridge R.F.C., Lees N.S., Tennant W.C. et al.* Oxigening-hole centers in X-irradiated zircon: 10K EPR studies // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 1431-1440.
- Correcher V., Garcia-Guinea J., Robredo L.M. et al.* Spectra luminescence characterization of metamictization in a Brazilian zircon megacryst // Radiation Measurements. 2007.
- Demiray T., Nath D.K., Hammel F.* Zircon-vanadium blue pigment // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. P. 1-4.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L. et al.* Radiation effects in zircon. In: Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. 2003. V. 53. P. 387-425.
- Fielding P.E.* Colour centers in zircon containing both Eu^{3+} and U^{4+} ions // Austral. J. Chem. 1970. V. 23. P. 1513-1521.
- Gaft M.* Application of thermal treatment of zircon for the interpretation of luminescence centers // J. Thermal Anal. 1992. V. 38. P. 2281-2290.
- Gaft M., Shinno, Panczer G. et al.* Laser-induced time-resolved spectroscopy of visible broad luminescence bands in zircon // Mineralogy and Petrology. 2002. V. 76. P. 235-246.
- Gotze J., Kempe U., Habermann D. et al.* High-resolution cathodo-luminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircons // Mineral Mag. 1999. V. 63. P. 179-187.
- Hanchar J.M., Rudnic R.L.* Revealing hidden structures: the application of cathodoluminescence and back-scattered electron imaging to dating zircons from lower crustal xenoliths // Lithos. 1995. V. 36. P. 289-303.
- Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A., Shirinskyi K.I. et al.* Intrinsic electronic excitation A_2SiO_5 ($\text{A}=\text{Y, Lu, Gd}$) and Sc_2SiO_5 scintillators // SCINT 2005, Proceedings of the International conference on inorganic scintillators and their industrial applications. Ukraine, Kharkov: Institute for scintillation materials, 2005. P. 33-35.
- Ivanov V.Yu., Shirinskii K.I., Shlygin E.S. et al.* VUVspectroscopy of intrinsic electronic excitations in Gd_2SiO_5 and $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$ crystals // Известия вузов. Физика. 2006. № 4. Приложение. С. 53-56.
- Iaconi P., Deville A., Gaillard B.* Trapping and emission centers in X-irradiated zircon (II. Contribution of the SiO_4^+ groups) // Phys. Stat. solidi (a). 1980. V.59. P. 639-646.
- Kempe U., Grunner T., Nasdala L. et al.* Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonians Granulite Complex, Germany // Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 415-455.
- Kirsh Y., Townsend P.D.* Electron and hole

centers produced in zircon by X-irradiation at room temperature // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1987. V. 20. P. 967-980.

Larsson C.U.S., Beutler A., Björneholm O. et al. First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* 1994. V. 337. P. 603-608.

Laruhin M.A., van Es H.J., Bulka G.R. et al. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ($ZrSiO_4$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 3813-3831.

Moser F., Urbach F. Optical absorption of pure silver halides // *Phys. rev.* 1956. V. 102. №. 6. P. 1519-1523.

Nasdala L., Lengauer C. L., Hancher J.M. et al. Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence // *Chemical Geology.* 2002. V. 191. P. 121-140.

Poller U., Huth J., Hoppe P. et al. REE, U, Th, and Hf distribution in zircon from Western Carpathian Variscan granitoids: a combined cathodoluminescence and ion microprobe study // *Am. J. Sci.* 2001. V. 301. P. 858-876.

Remond G., Cesbron F., Chapouite R. et al. Cathodoluminescence applied to the micro-

characterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation // *Scanning Microsc. Intl.* 1992. V. 6. P. 23-68.

Remond G., Phillips M.R. Roques-Carmes C. Importance of instrumental and experimental factors on the interpretation of cathodoluminescence data from wide band gap materials // *Cathodoluminescence in Geosciences.* Springer, Berlin-Heidelberg, 2000. P. 59-126.

Richman I., Kisliuk P., Wong E.J. Absorption spectrum of U^{4+} in zircon ($ZrSiO_4$) // *Phys. Rev. B.* 1967. V. 155. P. 262-267.

Robertson J. Band structures and band offsets of high K dielectrics on Si // *Applied Surface Science.* 2002. V. 190. P. 2-10.

Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1998. V. 239. P. 16-48.

Yang B., Luff B.J., Townsend P.D. Cathodoluminescence of natural zircons // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 5617-5624.

Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.* 1991. V. 308. P. 178-186.