

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦИРКОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю. В. Щапова¹, С. Л. Вотяков¹, В. Ю. Иванов², В. А. Пустоваров²

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

² – УГТУ-УПИ им. Б. Н. Ельцина, г. 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 – 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.

Методики исследования. Измерения проводились на синхротроне DORIS, HASYLAB (Гамбург, Германия): на станции SUPERLUMI люминесценция возбуждалась ВУФ-излучением (5–21 эВ) с использованием вакуумного монохроматора; спектры люминесценции регистрировались в области 2.5–6 эВ; на канале BW3 свечение возбуждалось мягким рентгеновским излучением (50–200 и 500–620 эВ, для его монохроматизации использовался монохроматор), спектральный состав люминесценции анализировался вторым вакуумным монохроматором.

Результаты и обсуждение. 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 $T = 1200$ °С с целью термовосстановления его кристаллической структуры – залечивания ростовых и радиационных дефектов. На спектрах свечения кристаллов (рис., табл.) выделено большое число широкополосных ЦЛ, которые объединены в три основные группы: «ультрафиолетовые» ЦЛ A_2 и A_1 ($E_{\text{макс}} = 4.3\text{--}4.5$ и $4.7\text{--}5.0$ эВ), «сине-зеленые» ЦЛ B_1 и B ($2.6\text{--}2.7$ и $3.3\text{--}3.5$ эВ), «желтые» ЦЛ C ($2.1\text{--}2.3$ эВ) и инфракрасные ЦЛ D ($1.7\text{--}1.8$ эВ);

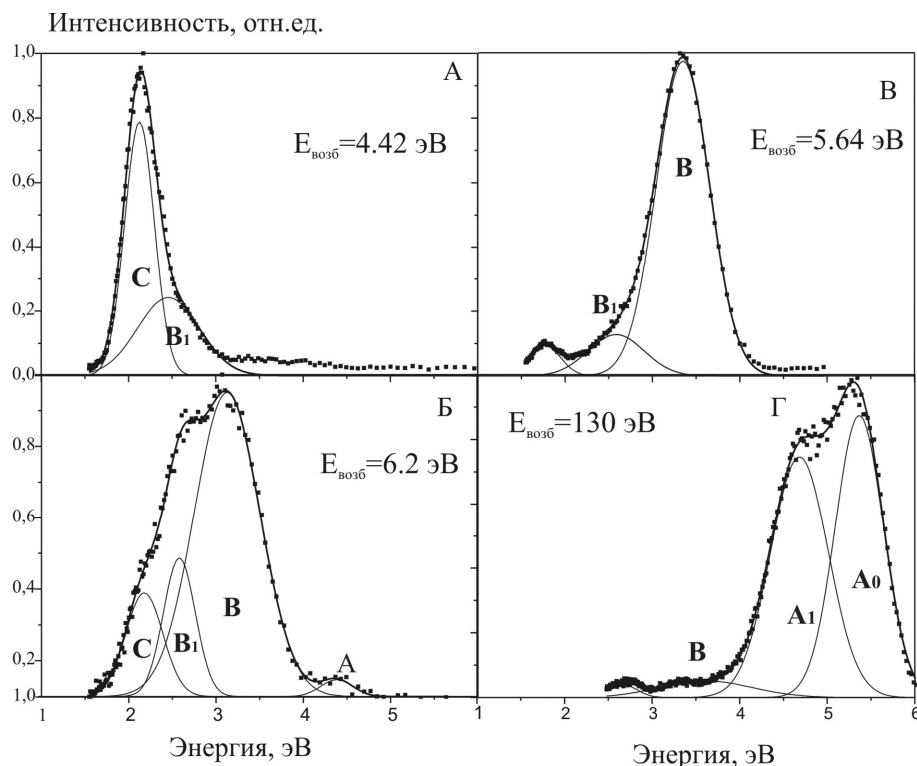


Рис. Спектры люминесценции при синхротронном возбуждении с энергией $E_{\text{возб}} = 4.42$ эВ (а), 6.2 эВ (б), 5.64 эВ (в) и 130 эВ (г) в цирконах I (а–б) и II (в, г) при $T = 10$ К.

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.

Таблица

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

Проба циркона	T, К	E и ΔE , эВ					
		D (Fe ³⁺ ?)	C	B ₁	B	A ₂	A ₁
I	300	1.76	2.12	2.60	3.38	–	4.95
	10	0.2	0.36	0.31	0.98	–	0.89
II	300	–	2.22	2.69	3.31	4.38	4.81
		–	0.42	0.32	0.82	0.57	0.82
	10	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	

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.) энергией возбуждающего СИ использовано для разделения наблюдаемых полос на связанные со свечением дефектов примесной или собственной (ростовой, радиационной) природы (люминесцентные полосы с $E_{\text{макс}} = 2.1, 2.7\text{--}2.8$ и $3.2\text{--}3.3$ эВ) и со свечением матрицы, возможно, с участием экситонов (полосы с $E_{\text{макс}} = 4.4\text{--}4.7$ 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.

Литература

Вотяков С. Л., Иванов И. П., Краснобаев А. А., Крохалев В. Ю., Коржинская В. С. Спектроскопические и люминесцентные свойства ортосиликата циркония, выращенного гидротермальным методом // Неорг. Матер. 1986. Т. 22. С. 281–286.

Гафт М. Л., Рогожин А. А., Рассулов В. А., Жукова В. А. Многоцентровый характер желтой фотолюминесценции циркона // Минералогический журнал. 1987. Т. 9. № 6. С. 63–67.

Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 1988. 150 с.

Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. 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.

Gaft M., Shinno, Panczer G., Reisfeld R. 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., Nasdala L., Neuser R. D., Richter D.K. 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.

Kempe U., Grunner T., Nasdala L., Wolf D. Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian 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., Bjorneholm O., Federmann F., Hahn U., Rieck A., Verbin S., Moller T. 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., Turkin A. A., Vanshtein D. I., den Hartog H. W. EPR study of radiation-induced defects in the thermoluminescence dating medium zircon ($ZrSiO_4$) // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 3813–3831.

Nasdala L., Lengauer C. L., Hanchar J. M., Kronz A., Wirth R., Blanc P., Kennedy A. K., Seydoux-Guillaume A.-M. Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence // Chemical Geology. 2002. V. 191. P. 121–140.

Poller U., Huth J., Hoppe P., Williams I. S. 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., 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.

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.