

05;07

©1993 г.

ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

С.Г. Михайлов, В.В. Осипов, В.И. Соломонов

Дано обоснование и приведены спектральные и кинетические характеристики импульсно-периодической катодолюминесценции (ИПКЛ) видимого диапазона, возникающей при облучении твердого тела сильноточными электронными пучками. Исследовались ИПКЛ природных минералов типа кристаллического кварца, циркона, арагонита, льда; синтетических кристаллов типа аметиста, α -корунда, розового и красного рубинов, изумруда, а также кварцевых стекол. Обнаружены новые полосы люминесценции, показано, что заселение верхнего уровня центров люминесценции носит различный характер, но преобладает рекомбинационное заселение. Измерены характерные времена люминесценции. Показано, что метод ИПКЛ обладает существенными преимуществами перед другими люминесцентными методами изучения твердого тела, в частности минералов.

Введение

Среди многих методов анализа состава вещества особое место принадлежит люминесцентным методам благодаря присущим им таким качествам, как экспрессность, простота, экономичность, информативность и широта круга решаемых задач. С середины 60-х годов этот метод начал широко применяться в минералогии и геологии для поиска и диагностики трудно определяемых минералов, оценки их содержания в горных породах, изучения типоморфизма и т.п. [1,2]. В принципе все минералы полупроводникового и диэлектрического характера могут люминесцировать. Тем не менее к настоящему времени из более чем 3000 минеральных видов известно лишь около 250, обладающих люминесцентными свойствами [2].

В настоящее время люминесценция минералов возбуждается несколькими способами, главными из которых являются рентгено- и фотовозбуждение, а также разновидность последнего — лазерное возбуждение. Кроме того, используются классическая катодолюминесценция (ККЛ) [3], возбуждаемая маломощными электронными потоками, и термолюминесценция, возбуждаемая нагреванием минералов, подвергнутых ранее воздействию ионизирующего излучения. Последние два вида характеризуются неоднозначностью и невоспроизводимостью результатов и поэтому не получили широкого распространения.

В данной работе предлагается новый, более эффективный способ возбуждения люминесценции минералов путем воздействия на них сильноточных импульсно-периодических электронных пучков, а также представлены и обсуждены результаты эксперимента, показывающие возможности этого метода.

Такую люминесценцию мы назвали импульсно-периодической катодолюминесценцией (ИПКЛ). Она наблюдается даже в минералах, в которых люминесценция не возбуждается иными способами, и, являясь аналогом ККЛ, по интенсивности, однозначности и воспроизводимости спектральной информации превосходит не только ее, но и люминесценцию возбуждаемую всеми перечисленными выше способами.

Другой аналог ИПКЛ — импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) применяется в основном только в радиационной физике и химии для изучения процессов возникновения, взаимодействия и миграции короткоживущих продуктов сближения в оптически прозрачных твердых телах [4] и для получения сплошного спектра излучения [5]. При этом, как правило, используется УФ и ВУФ спектральные диапазоны. В работе [6] ИКЛ применялась для получения видимого субнаносекундного излучения от широкозонного полупроводника CdS. Возможность же использования видимого и прилегающих к нему диапазонов спектра ИПКЛ для диагностики и анализа твердых тел, в частности минералов, ранее обсуждалась только в работе [7]. Широкому распространению ИПКЛ благоприятствуют успехи сильноточной электроники [8], в частности разработка простых сильноточных наносекундных импульсно-периодических ускорителей электронов. По компактности, надежности и минимуму потребляемой мощности эти ускорители [9,10] превосходят рентгеновские и лазерные установки и способны конкурировать со световыми лампами, используемыми для возбуждения люминесценции минералов.

Люминесценция твердых тел при воздействии на них сильноточных электронных пучков

Общими для всех видов люминесценции минералов являются возбуждение в кристаллах центров люминесценции (ЦЛ) и излучение ими фотонов. В твердом теле в качестве ЦЛ могут быть собственные атомы и точечные дефекты в виде примесных атомов, ионов, радикалов, F-центров и т.п., образующих в запрещенной энергетической зоне кристалла систему уровней энергии. В ИПКЛ используется неселективный источник возбуждения (высокоэнергетичные электроны), который может возбуждать ЦЛ разного характера и типа. ЦЛ рекомбинационного типа возбуждаются путем их ионизации в столкновениях с электронами пучка. При этом концентрация ионизованных ЦЛ (n^*) определяется уравнением

$$dn^+ / dt = G_1 - B(n^+)^2. \quad (1)$$

В ЦЛ, в которых процесс излучательной рекомбинации электронных и дырочных центров обеспечивает возбуждение верхних уровней оптического перехода, заселенность последних (n^+) описывается законом

$$dn^* / dt = B(n^+)^2 - n^* / \tau, \quad (2)$$

в котором первый член определяется уравнением (1). И наконец, заселение верхних уровней ЦЛ возможно в процессе прямого возбуждения из основного состояния при столкновениях с электронами

$$dn^*/dt = G_2 - n^*/\tau. \quad (3)$$

Уравнение подобного вида описывает также и заселение верхних уровней оптического перехода путем передачи энергии с вышележащих уровней. Уравнения (1)–(3) не учитывают “паразитные” процессы, вызывающие дополнительное уменьшение населенностей уровня. Здесь $G_{1,2} = (jE/eR\varepsilon_{1,2}) \cdot (N_x/N_0)$ — скорость ионизации (возбуждения) ЦЛ; j, E, ε, R — плотность электронного тока, энергия, заряд электрона и длина его пробега в минерале соответственно; $\varepsilon_{1,2}$ — энергия ионизации (возбуждения) ЦЛ; N_x, N_0 — концентрация примесных и собственных атомов в кристалле соответственно; τ — характерное время жизни возбужденного центра; B — коэффициент излучательной рекомбинации.

Интенсивность люминесценции (в фотонах с единицы площади) определяется как $I = \eta RB(n^+)^2$ в первом случае, $I = \eta Rn^*/\tau$ в последнем случае и более сложным выражением для второго случая, представляющим собой нечто промежуточное между первым и последним. Здесь η — квантовый выход люминесценции.

Решение уравнений (1) и (3) для интенсивности люминесценции во время протекания прямоугольного импульса электронного тока $j = j_0$ при $0 \leq t \leq t_i$ и $j = 0$ при $t > t_i$ имеют вид соответственно

$$I = \eta \cdot G_1 R \text{th}^2(t/\tau_i), \quad (4)$$

$$I = \eta \cdot G_2 R [1 - \exp(t/\tau)]. \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) показывают, что величина максимальной интенсивности люминесценции практически не изменяется с увеличением длительности импульса электронного тока t_i свыше характерного времени ионизации $\tau_i = (BG_1)^{-1/2}$ или радиационного времени жизни τ . Поэтому для получения высокой интенсивности люминесценции следует увеличивать $G_{1,2}$, т.е. j_0 и E , а значение t_i ограничить величиной порядка или меньше значений τ_i для ЦЛ типа (1) и (2) или τ для ЦЛ типа (3). При этом характер ЦЛ можно определить из анализа временного хода интенсивности как во время, так и после прекращения действия электронного пучка. Такие измерения в случае ИПКЛ выполняются экспериментально просто. Они дают дополнительную объективную информацию о природе ЦЛ и структуре твердого тела в целом и расширяют возможности метода ИПКЛ. Так, для ЦЛ рекомбинационного типа (1) послесвечение описывается законом квадратичной гиперболы

$$I = \eta \cdot G_1 \cdot R \cdot \text{th}^2(t_i/\tau_i) \cdot [1 + (t - t_i)/\tau]^{-2}. \quad (6)$$

Для ЦЛ типа (3) спад интенсивности описывается экспоненциальным законом

$$I = \eta \cdot G_2 \cdot R \cdot [1 - \exp(t_i/\tau)] \cdot \exp[(t - t_i)/\tau]. \quad (7)$$

Для ЦЛ с рекомбинационным заселением верхнего уровня (2) поведение временного хода интенсивности носит разный характер в зависимости от величины времени τ . При $\tau < \tau_r$ оно аналогично (6). При $\tau > \tau_r$

$$I \simeq \eta \cdot G_1 R \operatorname{th}(t_i/\tau_i) \frac{(t - t_i)/\tau_r}{1 + (t - t_i)/\tau_r} \exp(-t/\tau_r). \quad (8)$$

Наконец, при $\tau \simeq \tau_r$ спад интенсивности определяется законом, близким к гиперболическому. Здесь $\tau_r = (Bn_0^+)^{-1}$ — характерное время рекомбинации, а n_0^+ — концентрация ионизованных ЦЛ по окончании импульса электронного тока.

Таким образом, проблему увеличения интенсивности люминесценции можно решить путем увеличения плотности электронного тока (4)–(5), что подтверждается результатами работы [5]. Однако при этом остается проблема обеспечения однозначности и воспроизводимости спектральной информации. Она связана, во-первых, со стабильностью параметров импульса электронного пучка, во-вторых, со стабильностью и неизменностью энергетической структуры ЦЛ и анализируемого образца в целом.

Использование цугового режима облучения образца и последующего автоматического усреднения спектральной информации по всем импульсам пуга решает не только проблему нестабильности электронного пучка, но и проблему статистических шумов фоторегистрирующей аппаратуры [7]. К тому же цуговый режим приводит к дополнительному увеличению интенсивности полос фосфоресценции, если характерное время ее спада больше межимпульсного периода, равному $1/f$ (f — частота повторения импульсов), согласно выражению

$$I = I_0 [1 - \exp(-k/f\tau)] [1 - \exp(-1/f\tau)]^{-1}. \quad (9)$$

Здесь I_0 — интенсивность первого импульса; k — число импульсов в пуге.

Нарушение энергетической структуры кристалла может быть вызвано целым рядом причин: а) возникновением необратимых радиационных дефектов; б) температурным перегревом облучаемой зоны; в) электрическим пробоем материала образца; г) влиянием поверхностных слоев, обогащенных примесями. Энергия образования необратимых радиационных дефектов носит пороговый характер и зависит от атомного веса химических элементов, составляющих минерал. Например, пороговая энергия электронов для кристаллов CaO больше 300 кэВ [11].

У поверхности кристалла всегда имеется слой толщиной порядка 10 мкм с повышенным содержанием примеси [3]. Его влияние на качество спектральной информации значительно ослабляется, если длина пробега электронов в минерале в несколько раз превышает толщину слоя. Это обеспечивается при энергии электронов пучка более 80 кэВ.

Нагрев облучаемой зоны образца обусловлен диссипацией энергии электронного пучка. Вероятность ее перегрева велика потому, что большинство минералов характеризуется низким коэффициентом теплопроводности и трудно обеспечить хороший тепловой контакт анализируемого образца с теплопроводящим основанием. Поэтому следует ограничить энергию электронного пучка до значения, при котором не достигается критическая температура, вызывающая фазовые превращения и модификацию кристаллической структуры. Для кратковременного электронного пучка можно не учитывать сток тепла из облучаемого объема, тогда это ограничение имеет вид

$$Q/c\rho R = jEt_i/c\rho eR < \Delta T_k, \quad (10)$$

где Q — плотность потока энергии электронного пучка; c, ρ — удельные теплоемкость и плотность минерала.

Поскольку значения j и E выбираются из соображений получения высокой интенсивности, то (10) ограничивает длительность электронного пучка.

Вероятность электрического пробоя материала образца обусловлена внедряемым в него избыточным электрическим зарядом. Существенного влияния на качество спектральной информации пробой не оказывает, но он приводит к разрушению анализируемого образца, что во многих случаях недопустимо. Как правило, выполнение условия (10) исключает пробой, тем не менее его вероятность можно снизить применением плазменных и металлических заземлителей образца.

Аппаратура

В данной работе для возбуждения ИПКЛ использовался ускоритель электронов "СИНУС-01у" [9], способный работать как в моноимпульсном, так и в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения до 512 Гц. Электронный пучок с параметрами $j = 10 \text{ А/см}^2$, $E = 300 \text{ кэВ}$ и $t_i = 12 \text{ нс}$ выводился сквозь окно из алюминиевой фольги в воздушную среду. На расстоянии 10 см от окна на пути пучка устанавливались образцы минералов в своей естественной форме. Диафрагмированный световой поток люминесценции выводился под углом 90° к направлению распространения электронного пучка и фокусировался на входную щель двойного дифракционного полихроматора ДП-1 [12], установленного на расстоянии 1.5 м от образца. К выходной диафрагме полихроматора стыковался многоканальный анализатор спектра (МАС) на базе 512-элементной ПЭС линейки с электронно-оптическим преобразователем. Информация с МАС передавалась на ЭВМ типа IBM PC. Одновременно регистрировался и обрабатывался участок спектра от 350 до 850 нм. При этом обратная линейная дисперсия равнялась 1.5 нм на один элемент ПЭС линейки, а полуширина аппаратной функции — 7 нм. Это обеспечивало абсолютную погрешность измерения длины волны не хуже $\pm 7 \text{ нм}$. В ряде случаев для увеличения спектрального разрешения использовался полихроматор с обратной линейной дисперсией 0.3 нм на элемент ПЭС линейки и полушириной аппаратной функции 1.2 нм.

Кинетика люминесценции изучалась с помощью монохроматора МСД-1 и фотоумножителя ФЭУ-79, сигнал с которого анализировался цифровым осциллографом С9-8 с временным разрешением 50 нс.

С целью достижения наилучшей воспроизводимости результатов регистрационная система МАС работала в режиме накопления и усреднения спектральной информации. Для всей системы относительная погрешность измерения интенсивности 5% достигалась при 60–70 импульсах электронного пучка в дуге. При частоте повторения импульсов 32 Гц суммарное время регистрации и обработки спектра равнялось 1–1.2 с, что на несколько порядков меньше, чем в рентгенолюминесцентном методе. Для визуального наблюдения люминесценции во многих случаях оказывалось достаточно одного импульса облучения.

Исследовалась ИПКЛ образцов минералов, предоставленных сотрудником Института геологии и геохимии РАН С.А.Вотяковым и сотрудником Геологического музея В.Н.Авдониным (г.Екатеринбург). Кроме

№ п/п	Минерал	Вид	Месторождение	Интенсивность
1	Кварц	Полупрозрачный	Додо	1 (рис. 1)
2	—	Прозрачный	Канзафаровское	2.2 —
3	—	Полупрозрачный	Мамско-Чуйское	7.4 —
4	—	Молочно-белый	Желанное	2.2 (рис. 1,6)
5	—	Горный хрусталь	Додо	3.5 —
6	—	Гранулированный	Светлая речка	2.8 (рис. 1)
7	—	Молочно-белый	Куречихенское	1.8 —
8	Кварцевое стекло	КУ-2		4.1 (рис. 2,6)
9	—	КУ-2		2.6 (рис. 2)
10	—	КВ		3.2 (рис. 2,6)
11	—	КИ		5.6 (рис. 2)
12	Аметист	Фиолетовый		45 (рис. 3)
13	Рубин	Красный		106 —
14	Рубин	Розовый		61 —
15	α -корунд	Прозрачный		53 —
16	Изумруд	Зеленый		15 —
17	Лед	Горячая вода		0.4 (рис. 4)
18	—	Питьевая вода		0.4 —
19	Арагонит	Чешуйчатовидный		2.4 —
20	Циркон	Монокристалл	Ильменское	128 (рис. 4,5)
21	Циркон	Метамиктный		4.8 —

того, исследовались кварцевые стекла завода “Лензос” и синтетические кристаллы. Сведения об образцах приведены в таблице. Измерения проводились при комнатной температуре в воздушной среде.

Результаты эксперимента

Нумерация образцов минералов, представленных в таблице, соответствует номеру спектра, указанному на последующих рисунках. В таблице приведены также максимальные интенсивности в виде отношений их значений к максимальной интенсивности первого образца. Все спектры, приведенные на рисунках, нормированы на собственный главный максимум интенсивности.

К в а р ц. Исследовались пятьдесят образцов бесцветного кварца различной модификации из разных месторождений. Интенсивность люминесценции образцов различна, но по характеру спектра они подразделяются на семь групп, представленных на рис. 1. Причем в каждой группе имеются образцы разной модификации. К общим закономерностям в структуре спектра всех образцов относится наличие двух основных полос с центрами на $\lambda = 390$ и 490 нм, которые наблюдаются и в спектрах рентгенолюминесценции [1,2,13]. Отличительной особенностью спектра ИПКЛ является наличие главного максимума интенсивности, длина волны которого стабильна для каждого конкретного образца, но изменяется в пределах $430-490$ нм в зависимости от его месторождения и

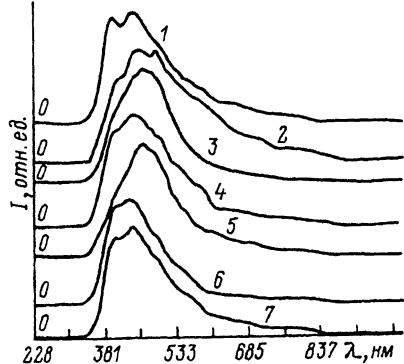


Рис. 1. Спектры ИПКЛ природного кристаллического кварца.

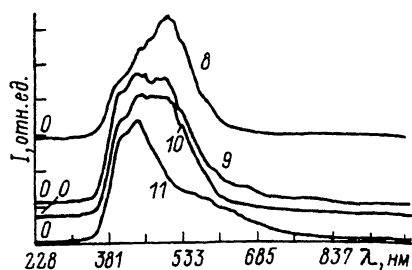


Рис. 2. Спектры ИПКЛ кварцевых стекол.

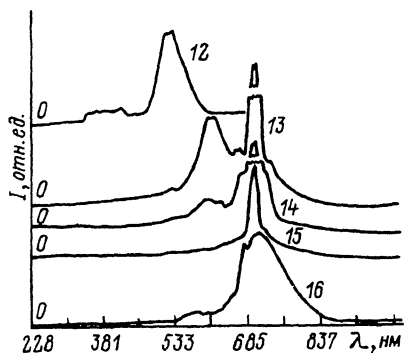


Рис. 3. Спектры ИПКЛ синтетических кристаллов (спектры красного (13) и розового (14) рубинов не нормированы).

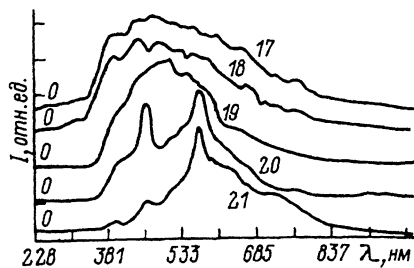


Рис. 4. Спектры ИПКЛ льда, арагонита, цирконов.

типа. Увеличение спектрального разрешения не выявило в нем заметной в пределах ошибки измерения микроструктуры.

Кварцевое стекло. Спектры ИПКЛ стекол имеют самостоятельный интерес, потому что, во-первых, нам неизвестны сведения о возбуждении в них люминесценции другими методами, во-вторых, появляется возможность оперативного анализа качества стекол по их спектрам ИПКЛ. Нами исследовались 13 стекол марок КУ-2, КВ и КИ. На рис. 2 приведено несколько характерных спектров образцов, представленных в таблице. В спектрах ИПКЛ стекол, так же как и в спектрах природного кварца, присутствуют две основные полосы: $\lambda = 390$ и 490 нм. Среди стекол марки КУ выделяются две группы. В одной группе максимум интенсивности смещен в сторону $\lambda = 490$ нм. Вторая группа характеризуется более плоской вершиной. Спектр ИПКЛ этой группы качественно близок к спектру стекол марки КВ, который характеризуется более плоской и широкой вершиной. В спектре стекла марки КИ максимум интенсивности смещен в сторону $\lambda = 390$ нм, его абсолютное значение больше, чем в других стеклах, и наблюдается широкая бесструктурная длинноволновая полоса.

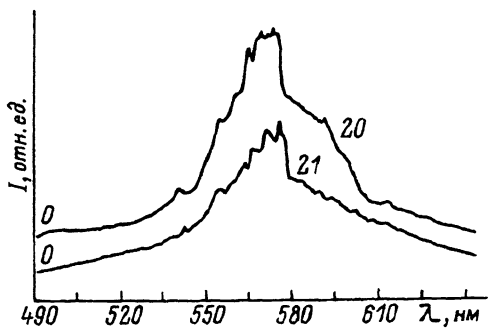


Рис. 5. Полоса $\lambda = 570$ нм цирконов.

Синтетические кристаллы. На рис. 3 представлены спектры ИПКЛ аметиста, α -корунда, красного и розового рубинов и изумруда. В спектре аметиста кроме характерной кварцевой полосы с $\lambda = 390-490$ нм наблюдается гораздо более интенсивная и более узкая зеленая полоса с центром на $\lambda = 524$ нм. Интенсивность этой полосы зависит от типа облучаемой кристаллической плоскости. Наибольшая интенсивность наблюдается с плоскости (10 $\bar{1}0$). Спектры α -корунда, розового и красного рубинов представлены R -линиями хрома, интенсивность которых возрастает по мере насыщения цветности корундов. В спектрах рубинов помимо R -линий хрома наблюдается еще ряд приблизительно на порядок менее интенсивных линий люминесценции. В изумруде также наблюдаются R -линии хрома на фоне сильной красной полосы с центром $\lambda = 720$ нм.

Другие минералы. В качестве таковых исследовались арагонит и метамиктный циркон, в которых иными способами люминесценция не возбуждается, а также хорошо люминесцирующий циркон и лед, полученный путем замораживания питьевой и горячей воды. Их спектры ИПКЛ представлены на рис. 4. Спектр арагонита, относительно слабый по интенсивности (см. таблицу), представляет собой широкую полосу с центром на $\lambda = 497$ нм. Спектр метамиктного циркона более интенсивный и более структурирован. Сравнение его со спектром хорошо люминесцирующего циркона Ильменского месторождения показывает (рис. 4) присутствие в них общих полос с $\lambda = 457$ и 576 нм, причем максимум интенсивности последней полосы у метамиктного циркона смещен на $\lambda = 566$ нм. Повышение спектрального разрешения позволяет рассмотреть микроструктуру этих полос, представленную линиями редкоземельных элементов (рис. 5). Спектр льда представляет собой широкую слабоструктурированную полосу с центром на $\lambda = 460$ нм. Наблюдается различие в структуре спектральных кривых льдов разного качества.

Кинетика ИПКЛ. Временное поведение интенсивности люминесценции исследованных минералов в основном описывается уравнением типа (2) с разными характерными временами спада (рис. 6). Поведение интенсивностей максимумов синей полосы люминесценции кристаллического кварца и кварцевых стекол, красной полосы ($\lambda = 713$ нм) корундов хорошо удовлетворяет формуле (8). В них в течение первых 3-6 мкс наблюдается нарастание интенсивности, переходящее в плато приблизительно такой же длительности, а затем имеет место, как правило, чисто экспоненциальный спад. Нарастание интенсивности с точностью не хуже 30% удовлетворяет линейному закону $I/(I_m - I) = t/\tau_r$ с характерным временем рекомбинации τ_r (8), изменяющимся в пределах 100-200 пс

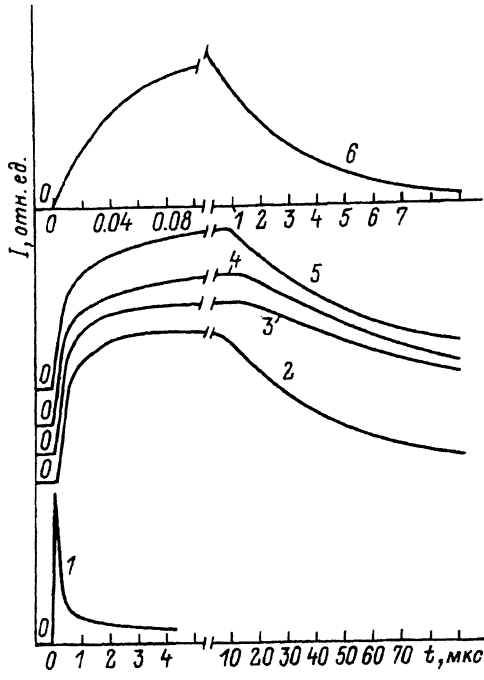


Рис. 6. Временной ход интенсивности ИПКЛ.
 1 — полоса 720 нм изумруда 16;
 2 — кварц 4, полоса 390 нм;
 3 — кварц 5, полоса 443 нм;
 4 — кварцевое стекло 8, полоса 390 нм;
 5 — кварцевое стекло 10, полоса 390 нм;
 6 — R-линия α -корунда 13 (нумерация образцов соответствует таблице).

в зависимости от длины волны полос люминесценции кристаллического кварца и полосы 713 нм корундов и в пределах 200–300 нс для полос кварцевых стекол. Характерные времена экспоненциального спада всех максимумов синей полосы ИПКЛ кристаллического кварца, как правило, близки друг к другу и находятся в пределах $\tau = 40\text{--}45$ мкс (1) (примерно такая же величина $\tau = 45 \pm 0.7$ мкс наблюдается у полосы 713 нм рубина). В ряде образцов кристаллического кварца различие в значениях τ более существенно и даже наблюдается иной характер спада интенсивности особенно полосы 390 нм, который описывается суммой двух экспонент с разными характерными временами (2). Причем характерное время начального спада больше последующего. У кварцевых стекол наблюдается возрастание абсолютного значения τ и они более сильно отличаются друг от друга. Например, $\tau = 76, 58$ мкс — $\lambda = 390$ нм, $\tau = 61, 51$ мкс — $\lambda = 443$ нм и $\tau = 66, 45$ мкс — $\lambda = 490$ нм для стекол марок КУ-2 (3) и КВ (4) соответственно. Временной ход интенсивности R-линии корундов соответствует выражению (7). С точностью не хуже 5% в начальный период времени (20 мс) он определяется экспоненциальным законом (5) с $\tau = 2.96 \pm 0.09$ мс. Для полосы 720 нм изумруда начальный спад интенсивности описывается гиперболическим законом (6) с характерным временем $\tau_r = 100 \pm 8$ нс.

Обсуждение результатов

Коротковолновая ($\lambda = 390$ нм) и длинноволновая ($\lambda = 490$ нм) полосы, наблюдаемые в спектрах ИПКЛ всех образцов кристаллического кварца и кварцевых стекол, ранее регистрировались только при рентгеновском возбуждении [2,2,13]. Полоса 390 нм связывается с ЦЛ типа $(\text{SiO}_4^{4-})^*$, а

полоса 470 нм — с ПЛ типа $(\text{AlO}_4^-)^*$, возбуждение которых осуществляется в процессах их ионизации и последующей излучательной рекомбинацией. Такой механизм возбуждения, за исключением того, что центр второй полосы смещен в $\lambda = 490$ нм, не противоречит нашим экспериментальным данным и подтверждается кинетикой люминесценции. Кроме того, наличие этих же полос в спектрах ИПКЛ кварцевых стекол просто объясняется именно с этой точки зрения. Действительно, структура стекол сильно отличается от структуры кристалла, а кремний-кислородные и алюмокислородные связи остаются практически теми же.

В отличие от спектров, получаемых другими методами возбуждения, в наших спектрах кварца кроме этих двух полос обязательно наблюдается средневолновая полоса, формирующая главный максимум интенсивности. Его длина волны изменяется для разных типов образцов кварца в пределах 430–480 нм. В спектрах рентгенолюминесценции эта полоса подвержена сильному температурному тушению и регистрируется только при низкой температуре [1,13]. Она может быть приписана или возбужденному иону кислорода, входящему в состав одного из указанных ПЛ, или иону кислорода, связанному с ионом-компенсатором. В качестве последнего выступают протоны и щелочные металлы.

В условиях нашего эксперимента высокоэнергетичные электроны пучка ионизируют и собственные ионы кристалла, и ионы, входящие в состав дефектных структур. Их полная концентрация достигает величины $n_0^+ = jEt_i/\epsilon\epsilon R \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $\epsilon \approx 3E_g$ (E_g — ширина запрещенной зоны). Концентрацию ионизованных ПЛ можно оценить из характерного времени рекомбинации $\tau_r = (B \cdot n_i^+)^{-1}$, которое определяется по начальному периоду временного хода интенсивности люминесценции (рис. 6). Например, в образцах типа 4 (см. таблицу) $\tau_r \approx 130$ нс для полос $\lambda = 390$ и 434 нм и несколько больше ($\tau_r = 180$ нс) для $\lambda = 490$ нм. При типичном значении коэффициента $B \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в первом случае имеем $n_{1,2}^+ \approx 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а во втором случае $n_3^+ \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При такой концентрации заряженных частиц можно говорить об образовании в облучаемом объеме образца электронно-дырочной плазмы, существующей в среде 6–12 мкс. Собственные дырки в результате миграции локализуются на дефектных структурах — центрах люминесценции, представляющих собой главным образом ассоциацию ПЛ всех трех типов. В пользу последнего предположения говорит факт уменьшения почти на порядок интенсивности всей синей полосы люминесценции предварительно облученных жестким γ -излучением образцов кварца по сравнению с необлученным. А, как известно [1], воздействие такого облучения приводит к удалению от А1 центров ионов-компенсаторов. В таком случае средневолновую полосу можно приписать иону кислорода, связанному с ионом-компенсатором, а различие длин волн максимума этой полосы в образцах разного типа, по-видимому, определяется разным типом иона-компенсатора. Однако эта гипотеза требует дополнительного специального изучения. Тем не менее обращают на себя внимание небольшое развитие в величинах τ_r полосы с $\lambda = 390$ нм и средневолновой полосы образцов типа 4 и наличие двух характерных времен интенсивности полосы 390 нм у образцов типа 5. Это может быть обусловлено большой скоростью безызлучательной передачи энергии возбуждения от первого ПЛ второму. Сравнимые по величине интенсивности полос $\lambda = 390$ и 490 нм, несмотря на очевидное превышение концентрации центров типа

(SiO_4^{4-})* над центрами типа (AlO_4^{5-})*, предлагают дальнейшую безызлучательную передачу энергии на последний центр. Такой процесс наиболее эффективен, если все эти три центра ассоциированы в один комплекс. Возможно, именно наличие такой связи между различными ЦЛ приводит к неудовлетворительной корреляции между интенсивностью рентгенолюминесценции и концентрацией алюминия в кварце [13].

Наличие зеленой полосы в спектре синтетического аметиста обусловлено люминесценцией центра (FeO_4^{4-})* [1], применяемого для окраски кристалла. Неодинаковая интенсивность этой полосы от разных граней кристалла связана с природой его роста. Такие же закономерности поведения интенсивности в этой или иной степени присущи и для других минералов с явно выраженными гранями.

В синтетических кристаллах типа корунда и изумруда за люминесценцию ответственны главным образом примесные ионы хрома. В корундах наиболее интенсивной является *R*-линия хрома. Отсутствие информации о люминесценции *R*-линии в α -корунде [5], скорее всего, обусловлено иной целью этой работы. С повышением концентрации Cr^{3+} ее интенсивность растет (см. таблицу) и в люминесценции начинают проявляться значительно более слабые дополнительные линии как с длинноволновой ($\lambda = 713 \pm 7$ нм), так и с коротковолновой сторон. Последние две линии имеют дублетный характер: с длинами волн $\lambda = 607$ и 614 нм — первый дублет и $\lambda = 659$ и 664 нм — второй. Точность привязки ± 7 нм. Если длинноволновую линию можно как-то отождествить с *N*-линиями сложных комплексов, связанных с Cr^{3+} [1], то коротковолновые дублеты ранее не наблюдались. Их можно приписать переходам между дублетным термом ${}^2T_1(t_2^3)$ [14], расщепленным в локальном электрическом поле плазмы, и основным состоянием Cr^{3+} . Однако это предположение требует уточнения. Следует отметить, что в спектрах ИПКЛ многих минералов проявляются слабые ранее не наблюдаемые полосы.

Смещение длины волны *R*-линии Cr^{3+} в коротковолновую сторону ($\lambda = 684$ нм) в изумруде по сравнению с корундами отражает факт взаимодействия внутрикристаллического поля с примесными ионами. С практической точки зрения этот факт позволяет однозначно идентифицировать минералы по спектрам люминесценции даже одних и тех же примесных ионов.

Среди минералов группы арагонита и тем более циркона имеются хорошо люминесцирующие виды. Тем не менее в некоторых из них, например в исследованных нами образцах, люминесценция не наблюдается ни при фото-, ни при рентгеновском возбуждении. Факт наблюдения нами в них и во льду ИПКЛ говорит о более широких возможностях ИПКЛ метода. Кроме того, формы спектра ИПКЛ хорошо люминесцирующего и метамиктного цирконов в общих чертах подобны, что позволяет сразу же отнести данные минералы к одной группе, а различие в тонкой структуре полос несет информацию о наличии в них разных редкоземельных элементов.

Ранее люминесценция льда наблюдалась только при фотовозбуждении [2]. Получение спектра ИПКЛ льда нами осуществлялось не только с целью показать возможности метода, но и с целью изучения возможности оперативного определения чистоты льда (воды) по спектрам люминесценции. Как видно из рис. 4, такая возможность вполне реализуема

и с учетом повышения чувствительности метода, например, за счет увеличения интенсивности люминесценции метод может быть использован в экологии.

Заключение

Импульсно-периодическая катодолюминесценция как метод изучения твердых тел, в частности минералов, обладает более широкими возможностями по сравнению с другими люминесцентными методами.

1. ИПКЛ видимого диапазона возбуждается практически во всех минералах диэлектрического и полупроводникового характера. Возбуждение люминесценции в "нелюминесцирующих" минералах обусловлено не столько наличием "тушащих" примесей [2], сколько параметрами и качеством источника возбуждения.

2. Интенсивность ИПКЛ во много раз превышает таковую при других методах возбуждения. В спектрах регистрируются новые относительно слабые полосы и линии люминесценции. В связи с этим значительно повышаются чувствительность и разрешающая способность метода.

3. Кратковременное мощное возбуждение позволяет просто проводить измерение кинетики люминесценции, что дает новую уточняющую информацию для идентификации минералов и для изучения структуры и физики твердого тела.

4. Кинетика и спектральный состав ИПКЛ позволяют изучать природу взаимодействия энергетических уровней и взаимодействия потока заряженных частиц с веществом. Например, в условиях нашего эксперимента обнаружено характерное время рекомбинации электронных и дырочных центров, равное 100–200 нс, и они существуют в течение единиц мкс при длительности импульса электронного пучка 12 нс.

5. Обмен энергиями возбуждения верхних уровней ПЛ разного типа в кварцах может быть причиной неудовлетворительной корреляции между интенсивностью люминесценции и содержанием алюминия.

6. Возможность метода расширяется, если наряду со спектром видимого диапазона привлекать спектры УФ и ИК люминесценции, которые практически всегда имеют место при этом способе возбуждения.

7. Высокая интенсивность ИПКЛ способствует повышению экспрессности метода. Для регистрации спектра или кинетики люминесценции достаточна полная экспозиция порядка или менее одной секунды. К тому же метод не требует предварительной обработки анализируемых образцов и может применяться для анализа образцов любого вида, формы и размеров.

8. Перечисленные достоинства метода наряду с его простотой и неразрушаемостью анализируемых образцов позволяют использовать его для решения задач типа идентификации минералов и определения их месторождения, качественного и количественного состава примесей, качества стекол и кристаллов, а также в экологии.

Список литературы

- [1] Таращан А.Н. Люминесценция минералов. К.: Наукова думка, 1978. 296 с.
- [2] Горобец В.С., Гафт М.Л., Подольский А.М. Люминесценция минералов и руд. М., 1989. 53 с.
- [3] Ramseyer K., Muller J. // American Mineralogist. 1990. Vol. 75. P. 791–800.
- [4] Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах / Под ред. Э.Д.Алукера, В.В.Гаврилова, Р.Г.Дейча, С.А.Чернова. Рига: Зинатне, 1987. 183 с.

- [5] Барышников В.И., Шепина Л.И., Колесникова Т.А., Мартыневич Е.Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 6. С. 1888-1890.
- [6] Месяц Г.А., Осипов В.В., Соломонов В.И. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 8. С. 45-48.
- [7] Месяц Г.А., Мизайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 3. С. 87-90.
- [8] Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков. / Под ред. Г.А.Месяца. Новосибирск: Наука, 1976. 192 с.
- [9] Ельчанинов А.С., Загулов Ф.Я., Коровин С.Д. и др. // Электрофизическая аппаратура. 1987. №23. С. 33-36.
- [10] Загулов Ф.Я., Котлов А.С., Шпак В.Г. и др. // ПТЭ. 1989. №2. С. 146-149.
- [11] Grant J.L., Cooper R. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 7. P. 4158-4170.
- [12] Скоков И.В., Журавлев Д.А., Журавлева В.П. Проектирование дифракционных спектрографов. М.: Машиностроение, 1991. 128 с.
- [13] Крохалев В.Я., Вотяков С.Л., Краснобаев А.А. Люминесценция, как метод оценки качества кварцевого сырья. Ежегодник Ин-та геологии и геохимии УрО РАН. Екатеринбург, 1992.
- [14] Севастьянов Б.К. // Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А.Каминского, З.Л.Моргенштерн, Д.Т.Свиридова. М.: Наука, 1975. С. 122-154.

Институт электрофизики
Екатеринбург

Поступило в Редакцию.
24 марта 1992 г.
В окончательной редакции
28 июля 1992 г.
