



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Месяц, С. Г. Михайлов, В. В. Осипов,  
В. И. Соломонов, Импульсная катодолю-  
минесценция минералов, *Письма в ЖТФ*,  
1992, том 18, выпуск 3, 87–90

Использование Общероссийского математического портала  
Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны  
с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

23 января 2025 г., 09:24:00



05; 07; 10

© 1992

## ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ

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

В настоящее время люминесцентные методы применяются для исследования широкого круга геологических объектов и в физике твердого тела. Среди них метод классической катодолюминесценции (ККЛ), возбуждаемой непрерывным потоком электронов плотностью тока менее  $10 \text{ mA/cm}^2$ , по применению занимает одно из последних мест [1]. Это обусловлено не только тем, что ККЛ-свойствами обладает небольшое число минералов – естественные кристаллофосфоры, но и, главным образом, низкой интенсивностью и связанным с ней плохим качеством спектральной информации ККЛ, а также трудностями подготовки и проведения исследований. Дело в том, что интенсивность ККЛ близка к порогу чувствительности фотоприемников, поэтому требуется большое время экспозиции (несколько минут и даже часов) для регистрации спектра. За это время под действием облучения изменяются свойства образца и, как следствие, происходит деградация спектра ККЛ, приводящая к уширению спектральных полос и невоспроизводимости спектральной информации [2]. Ситуация может быть существенно улучшена, если вместо непрерывных слаботочных потоков электронов малой энергии использовать мощные импульсные пучки электронов большей энергии. Такие пучки используются в радиационной физике, обычно совместно с абсорбционной спектроскопией, для изучения процессов возникновения, взаимодействия и миграции короткоживущих продуктов облучения в оптически прозрачных твердых телах [3].

В настоящей работе предлагается использование сильноточных импульсных электронных пучков для возбуждения люминесценции в твердых телах и, в частности в минералах, возникающую при этом люминесценцию мы назвали импульсной катодолюминесценцией (ИКЛ) Она является аналогом ККЛ, но выгодно отличается от последней своими параметрами.

Для возбуждения ИКЛ применялись электронные пучки с энергией электронов 300 кэВ, плотностью электронного тока  $10 \text{ A/cm}^2$ , длительностью импульса 12 нс [4]. В ходе экспериментов использовались моноимпульсные и импульсно-периодические электронные пучки с частотой повторения, регулируемой от 2 до 512 Гц. Образцы минералов облучались в воздушной среде, а световое излучение от них регистрировалось с помощью двойного дифракционного полихроматора ДП-1 [5], расположенного на расстоянии 1.5 м от образца, и 512-элементной ПЗС-линейкой, являющейся приемной

частью многоканального анализатора спектра. Обработка информации осуществлялась на ЭВМ. Одновременно регистрировался и подвергался анализу участок спектра диапазоном от 350 до 850 нм. Обратная линейная дисперсия всей системы равнялась 1.5 нм на элемент ПЗС-линейки. Полуширина аппаратной функции равнялась 5 нм. Абсолютная ошибка измерения длины волны не превышала  $\pm 4$  нм.

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

Облучению подвергалось большое количество не обработанных образцов минералов классов: берилла, корунда, кварца, апатита, кальцита, полевого шпата, флюорита, алмаза и горных пород. Во всех перечисленных образцах возбуждалась ИКЛ в указанном спектральном диапазоне в виде полос и отдельных линий. Ширина полос  $\approx 80$ – $100$  нм на уровне половины максимума интенсивности, значительно меньше, чем полос ККЛ [2]. При этом достигалась очень хорошая восприимчивость спектральной информации с относительными статистическими погрешностями измерения интенсивности  $\leq 5\%$  и длины волны  $\approx 0.1\%$ . Для иллюстрации на рис. 1 приведены спектры ИКЛ нескольких минералов, зарегистрированные при частоте повторения импульсов 32 Гц и времени экспозиции  $\sim 1.8$  с. Спектры нормированы на собственную амплитуду, которая из приведенных на рисунке минералов минимальна у кварца. Однако интенсивность голубой полосы кварца в данном случае много выше интенсивности при других методах ее возбуждения, например, при рентгенолюминесцентном методе.

Полосы люминесценции обусловлены оптическими переходами с локальных и зональных энергетических уровней, образованных в запрещенной зоне кристалла точечными дефектами, главным образом, примесными ионами. Расположение и ширина этих уровней определяется и типом дефекта, и их концентрацией, и свойствами кристаллического поля, комбинация которых индивидуальна для каждого конкретного минерала. Поэтому и параметры спектральных полос люминесценции являются характеристиками конкретного минерала даже в том случае, если они обусловлены одними и теми же примесными ионами. Например, красная полоса изумруда ( $\lambda_0 = 720$  нм) и сапфира приписывается ионами хрома. В спектре сапфира проявляется практически единственная  $\rho$ -линия хрома ( $\lambda_0 = 694$  нм), которая смещена в коротковолновую область ( $\lambda_0 = 680$  нм) в спектре изумруда. В отличие от сапфира в рубинах и спектрах люминесценции проявляются две сильные полосы (зеленая и синяя), соответствующие классическим полосам поглощения рубиновых лазеров. Голубая полоса кварца ( $\lambda_0 = 470$  нм) связывается с примесными ионами алюминия, желто-зеленая полоса апатита ( $\lambda_0 = 556$  нм) обусловлена ионами марганца и редкоземельных элементов.

В минералах одного класса, например, кварца, положение полосы люминесценции на шкале длин волн остается практически тем

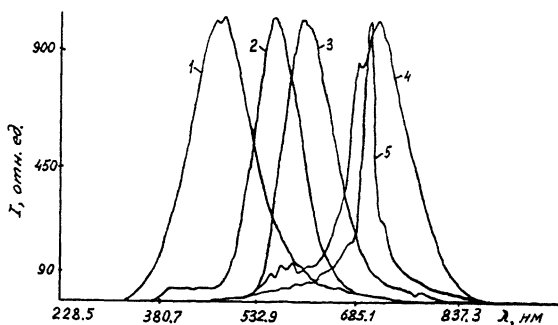


Рис. 1. Спектры ИКЛ: 1 - прозрачный кварц ( $I_1=1$ ), 2 - апатит ( $I_2=32$ ), 3 - кальцит ( $I_3=7$ ), 4 - изумруд ( $I_4=2.5$ ), 5 - сапфир ( $I_5=20$ ).

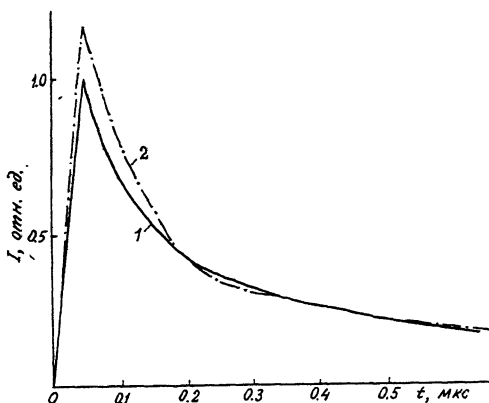


Рис. 2. Осциллограммы импульсов ИКЛ: 1 - флюоресценция изумруда на  $\lambda=720$  нм, 2 - фосфоресценция апатита на  $\lambda=594$  нм.

же, но сдвигается в ту или иную сторону длина волны максимума и изменяется его интенсивность в зависимости от конкретного вида минерала.

В спектрах ИКЛ присутствуют полосы флюоресценции и фосфоресценции. Причем поведение интенсивности в начальный промежуток времени ( $\sim 2-3$  мкс) в качественно разных полосах во многом подобно. Люминесценция характеризуется быстрым нарастанием интенсивности за время, меньшее 50 нс (определяемое временным разрешением нашей системы), во время действия электронного пучка и последующим спадом. В первую микросекунду спад интенсивности с точностью не хуже 8% описывается гиперболическим законом

$$I = I_0 (1 + t/\tau_p)^{-1}$$

с характерным временем  $\tau_p \approx (100-120)$  нс, независимо от характера люминесценции. Дальнейший спад интенсивности представ-

ляет собой суперпозицию рекомбинационного и спонтанного механизмов. Для полос флюоресценции интенсивность практически падает до нуля к 40–50 мкс. (Типичным примером является красная полоса флюоресценции изумруда с  $\lambda = 720$  нм (рис. 2)).

Примером полосы фосфоресценции служит желто-зеленая полоса апатита с  $\lambda = 556$  нм (рис. 6). Чисто экспоненциальный характер спада интенсивности в ней начинает проявляться спустя несколько минут после выключения возбуждения. Характерное время фосфоресценции велико (16 мин), сама фосфоресценция наблюдается в течение длительного времени (порядка часа и более). С увеличением частоты повторения при одном и том же времени экспозиции положение характерных полос люминесценции не изменяется, однако наблюдается перераспределение интенсивности в локальных максимумах полос, как правило, в пользу фосфоресценции. При этом характерное время фосфоресценции остается тем же, но длительность свечения увеличивается. Такой же эффект наблюдается при увеличении времени экспозиции (числа импульсов) при постоянной частоте повторения. Этот эффект связан с накоплением возбужденных частиц на метастабильном уровне, и он позволяет возбуждать интенсивную фосфоресценцию на ранее неизвестных или очень слабых спектральных полосах, с которой можно работать даже визуально в течение длительного времени.

Таким образом, импульсная катодолюминесценция, хотя и является аналогом классической, представляет собой новый вид люминесценции и может быть использована для идентификации минералов и обнаружения их в горных породах, подобно методам спектрального анализа химических элементов и молекул.

В заключение авторы выражают благодарность Д.И. Малееву за разработанный им многоканальный оптический анализатор спектра.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [ 1 ] Применение люминесценции в геологии. Тез. докладов Совещания / Отв. редактор С.Л. Вотяков. Екатеринбург, Уро АН СССР, декабрь 1991. 88 с.
- [ 2 ] R a m s e y e r K., M u l l i s // American Mineralogist, 1990. V. 75. P. 791–800.
- [ 3 ] А л у к е р Э.Д., Г а в р и л о в В.В., Д е й ч Р.Г., Ч е р н о в С.А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1987. 184 с.
- [ 4 ] Е л ь ч а н и н о в А.С., З а г у л о в Ф.Я., К о р о в и н С.Д. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Электрофизическая аппаратура. 1987. № 23. С. 33–36.
- [ 5 ] Ж у р а в л е в Д.А. Исследование и разработка дифракционных полихроматоров. М.: ВИНТИ, Деп. № 1507–80.

Поступило в Редакцию  
29 января 1992 г.