

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

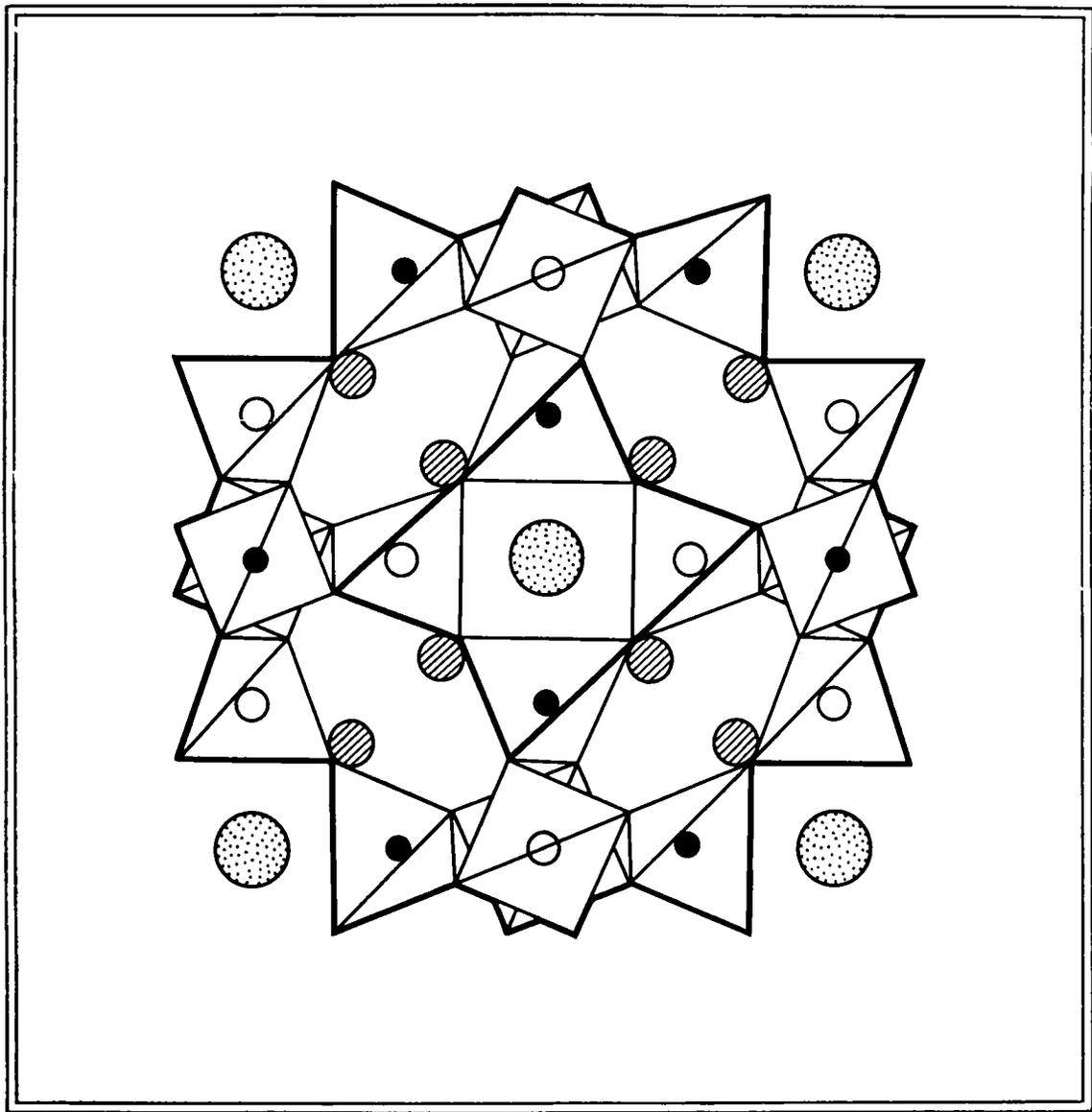
ФИЗИКА
МИНЕРАЛОВ





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»



ФИЗИКА

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Фундаментальные

труды

зарубежных

ученых

по

геологии,

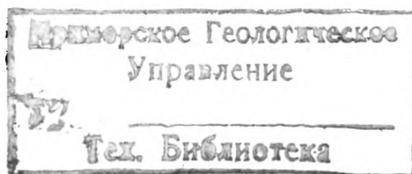
геофизике

и

геохимии

МИНЕРАЛОВ

Сборник статей



Издательство

«МИР»

Москва

1971

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Л. В. Бершова и Р. М. Минсевой

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ
д-ра геол.-мин. наук А. С. Марфунина

В книгу включен ряд работ по минералогии и физике твердого тела, имеющих принципиальное значение для наук о природном веществе. В статьях рассмотрены атомные и ионные радиусы в кристаллах (распределение электронной плотности и расчет волновых функций кристаллических ионов), теория люминесценции соединений (применение зонной схемы, лигандное поле и молекулярные орбитали), механизм явления термолюминесценции и его геологические аспекты (анализ моделей центров захвата электронов). Статьи по электронно-дырочным центрам в минералах, исследуемых при помощи электронного парамагнитного резонанса, содержат данные по радикалам и молекулярным ионам в кальците, фенаките и др.

Книга — важное справочное пособие для минералогов и геохимиков, интересующихся новейшими разработками в области физических свойств минералов, а также для специалистов в области физики, химии и спектроскопии твердого тела, исследования люминофоров, химии силикатов, неорганических материалов.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Инд. 2-9-2

«НАУКИ О ЗЕМЛЕ»

т. 37

ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ

Редактор Попова В. И.

Художник Новоселова В. М.

Художественный редактор Варлашин В. М.

Технический редактор Лебедева Е. Н.

Сдано в набор 4/I 1971 г.

Подписано к печати 11/V 1971 г.

Бумага № 1 70×108¹/₁₆ = 7,25 бум. л. 20,3 печ. л. Уч.-изд. л. 19,02 Изд. № 5/5525

Цена 2 р. 30 к. Зак. 675

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР

Москва, Трехпрудный пер., 9

ПРЕДИСЛОВИЕ

Третья перестройка минералогии, начавшаяся в последние годы, связана с применениями теорий и методов современной физики твердого тела. (Первые две перестройки связаны со структурным анализом, приведшим к возникновению системы минералогии на кристаллохимической основе, и с физической химией, включая диаграммы состояния, термодинамические расчеты, парагенетический анализ, распределение элементов между сосуществующими минералами, газовой-жидкие включения, теории кристаллизации и их онтогенетические аспекты.)

Спектроскопия минералов (спектроскопия твердого тела) — от гамма-резонансной (мессбауэровской) до рентгеновской и электронной, оптической, инфракрасной и радиоспектроскопии; теории кристаллического (лигандного) поля, молекулярных орбиталей, зон, эффективных зарядов; расчеты волновых функций атомов непосредственно в кристаллах и измерения распределения электронной плотности; открытие и расшифровка электронно-дырочных центров — все это приводит к пониманию особенностей поведения атомов в кристаллах, состояния химической связи (электронного строения), свойств минералов и их зависимости от структуры и состава (включая примеси), а через них — условий образования; это ведет к определениям реальной структуры и электронно-дырочных центров в минералах, к пониманию их радиационной и термической истории, изменений с геологическим возрастом, глубиной и деформацией.

К многочисленным приложениям физики — физике металлов, биофизике, геофизике, физике моря, горной физике и другим — присоединилась в последние годы физика минералов, рассматривающая перечисленные выше проблемы, находящиеся на стыке минералогии и физики твердого тела. Расширение теоретических и методических возможностей минералогии сближает ее с обширным и интенсивно развивающимся кругом исследований, объединяемых наукой о неорганических материалах, с исследованиями люминофоров, полупроводников, материалов для квантовых генераторов, термолюминесцентных дозиметров и т. д. Характерно, что физико-минералогические исследования составили значительную часть первых исследований минералов и пород Луны, доставленных на Землю.

Первый сборник статей «Физика минералов» («Мир», 1964) включал работы, посвященные явлениям упорядочения, ядерному магнитному резонансу, инфракрасной спектроскопии и инфракрасной микроскопии, и единственную статью по эффекту Мессбауэра в минералах.

В настоящем — втором — сборнике «Физика минералов» представлены статьи последних двух-пяти лет, характеризующие некоторые наиболее интересные направления физических исследований минералов.

В сборнике 5 разделов: ионные радиусы в кристаллах; электронно-дырочные центры; люминесценция и термолюминесценция; мессбауэровская спектроскопия; рентгеновская спектроскопия.

Ионные радиусы всегда были объектом особого внимания геохимиков и минералогов. Длительное время преобладал кристаллохимический подход

к определению размеров ионов в кристаллах: по межатомным расстояниям и принятым значениям радиусов ионов кислорода и фтора. Затем последовали расчеты орбитальных радиусов свободных атомов: сначала с помощью водородоподобных волновых функций с эмпирическим и полуэмпирическим подбором коэффициентов [3], затем методом самосогласованного поля — нерелятивистским [4, 5] и релятивистским [6].

Дальнейшим продолжением этого направления являются расчеты и экспериментальные измерения распределения электронной плотности в кристаллах, дающие непосредственно размеры ионов в конкретных соединениях. Две небольшие, но принципиально важные статьи Маслена, составляющие первый раздел сборника, представляют это направление. К ним примыкают другие группы работ (не включенные в сборник), рассматривающие распределение электронной плотности по рентгеновским данным [7, 8], деформации ионов в кристаллах [9].

Открытие в минералах большого числа типов электронно-дырочных центров, их широкого распространения в природных кристаллах и связи с геологическим возрастом, радиационной и термической историей относится к наиболее крупным новым представлениям минералогии. Это начало большой области исследования в минералогии.

Описание электронного строения центров с помощью молекулярных орбиталей и вывод из них параметров спектров электронного парамагнитного резонанса, являющегося надежным способом их диагностики, были рассмотрены Эткинсом и Саймонсом [10]; предложена систематика центров в минералах и неорганических соединениях [11]. Статьи по центрам в содалите, кальците, фенаките представляют типичные экспериментальные исследования, проведенные на высоком уровне, показывающие методику расшифровки и интерпретации центров в минералах по спектрам электронного парамагнитного резонанса.

Древнейшие наблюдения люминесценции неорганических соединений были сделаны на минералах. В прошедшие десятилетия большие успехи в описании этого явления были достигнуты в результате применения зонной теории. Новые крупные шаги в понимании природы центров люминесценции и механизма свечения были сделаны в результате исследований фоточувствительных спектров электронного парамагнитного резонанса [12] и интерпретации явления в рамках теорий кристаллического (лигандного) поля и молекулярных орбиталей. Два огромных тома трудов Будапештской конференции по люминесценции содержат большое число работ, освещающих эти аспекты теории люминесценции кристаллов. Будучи поставленными перед необходимостью выбора из множества превосходных сообщений, мы остановились на фундаментальной статье Дж. Бирмана, рассматривающей классическую систему ZnS с точки зрения теорий зон, лигандного поля и молекулярных орбиталей.

Все статьи трудов Симпозиума по термолюминесценции геологических материалов [13], проведенного Институтом высших исследований НАТО с участием как геологов, так и физиков, представляют большой интерес. Сочетание самых современных физических теорий термолюминесценции, усовершенствованной аппаратуры и техники измерений с геологической направленностью отличает эти работы. После первых успехов в термолюминесцентной корреляции пород различного возраста, определении термических и тектонических воздействий, оценке палеоклиматических условий и т. д. стало ясно, что дальнейшее использование этого метода требует понимания механизма устанавливаемых корреляций и зависимостей и, следовательно, прежде всего понимания природы центров захвата и количественной оценки описывающих их параметров. Расшифровка электронно-дырочных центров в конкретных соединениях и их одновременное исследование методами ЭПР и термолюминесценции позволили идентифицировать пики

кривых термовысвечивания, приписать их определенным центрам, представить кривые термолюминесценции как спектры центров. Применительно к этому решающему направлению в исследовании теории термолюминесценции были отобраны для данного сборника статьи У. Медлина по природе ловушек и эмиссионных центров в порообразующих минералах (следует обратить внимание и на другие весьма детальные работы этого автора, приведенные в списке литературы к этой статье), П. Бройнлиха, сопоставляющего различные теории и способы определения параметров захвата, П. Таунсенда по измерению центров захвата; радиационное воздействие в природных условиях и геологический возраст как факторы, влияющие на термолюминесценцию, обсуждаются в статьях Дж. Кауфхольда и У. Герра (на материале флюорита) и К. Каула, Р. Баттачария и С. Толпади (на материале дымчатого кварца).

Со времени выхода первого сборника «Физика минералов» в 1964 г., когда появились первые единичные работы по ядерным гамма-резонансным (мессбауэровским) спектрам минералов, мессбауэровская спектроскопия стала одним из эффективных методов минералогических исследований. Для большинства железосодержащих минералов и основных минералов олова получены мессбауэровские спектры, применяемые для определения валентного состояния, координации, наличия структурно-неэквивалентных положений, распределения по этим положениям, характеристики состояния химической связи, сопоставления с оптическими спектрами, диагностики фаз в тонкодисперсных смесях и т. д. Включенные в сборник статьи Г. Бенкрофта, Р. Барнса, А. Меддока и А. Стоуна представляют пример детального исследования мессбауэровских спектров силикатных минералов со спектрами высокого качества, полученными с помощью компьютера.

Рентгеновская спектроскопия, давно нашедшая применение при анализе минералов, пород и руд и привлекавшая еще большее внимание геологов в связи с созданием рентгеновских микроанализаторов с электронным зондом и квантометров, приобретает в последнее десятилетие, помимо аналитического и диагностического, новое значение: она становится областью спектроскопии твердого тела и позволяет исследовать состояние химической связи атомов в соединениях, электронное строение соединений [14]. Она не имеет ограничений других видов спектроскопии (оптические спектры и спектры электронного парамагнитного резонанса ограничены ионами с достраивающимися электронными оболочками, ядерная гамма-резонансная спектроскопия — атомами с мессбауэровскими ядрами, ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонанс — атомами с ядрами, обладающими магнитным и квадрупольным моментом).

С помощью рентгеновской спектроскопии можно исследовать особенности строения соединений (минералов) почти всех элементов периодической системы, присутствующих как в виде главных компонентов, так и в примесных количествах. при этом измерения могут производиться на минералах, содержащихся в ничтожных объемах (с помощью микроанализаторов). Особые перспективы связываются с альтернативным методом спектроскопии внутренних электронных уровней — электронной спектроскопией после усовершенствования магнитных спектрометров с очень высоким разрешением, большой дисперсией и двойной фокусировкой [15].

Статьи Е. Уайта и Г. Гиббса представляют одни из первых работ (см. также [16 и 17]), в которых рентгеновские эмиссионные спектры (кремния и алюминия) коррелируются с особенностями структуры — координационным числом, межатомными расстояниями, структурным мотивом. Измерения сдвига рентгеновских линий сделаны на микроанализаторе с электронным зондом на материале преимущественно силикатных и алюмосиликатных минералов. Очевидны и дальнейшие пути этих исследований: получение более обширного экспериментального материала (включая ультрамягкие

рентгеновские спектры и абсорбционные спектры) и интерпретация данных в рамках теорий молекулярных орбиталей и эффективных зарядов [18, 19].

Включенные в этот небольшой сборник статьи по необходимости могут лишь указать на развивающиеся области физики минералов; но они отобраны с учетом уже имеющихся минералогических и геохимических работ и отражают глубокие изменения, происходящие в понимании природного вещества. При стремительном развитии физики и химии твердого тела необходимы самые энергичные усилия для освоения результатов смежных областей с тем, чтобы вся наука минералогия не оказалась в теоретическом отношении отсталой провинцией в бурно развивающемся современном естествознании. Внедрения новых теорий и методов в минералогию требует и чрезвычайное расширение ее задач и объектов — от вопросов интерпретации радиоактивных аномалий по радиационным дефектам и технического использования свойств минералов до исследования вещества глубинных зон земной коры и космических объектов.

Несомненно также, что статьи сборника привлекут внимание специалистов в области исследования люминесценции и термолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии, радиационных дефектов в кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Физика минералов», Сб. статей, «Мир», 1964.
2. Марфуни А. С., Проблема физики минералов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1965.
3. Slater J. C., Introduction to Chemical Physics, New York, London, 1939.
- 3а. Slater J. C., Atomic radii in crystals, J. Chem. Phys., 41, 3199, 1964.
4. Herman F., Skillman Sh. Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, 1963.
5. Братцев В. Ф., Таблицы атомных волновых функций, «Наука», 1966.
6. Waber J. T., Cromer Don T., Orbital radii of atoms and ions, J. Chem. Phys., 42, 4116, 1965.
7. Brill R., Determination of electron distribution in crystals by means of X-rays, Solid State Physics, 20, 1—36, 1967.
8. Järvinen M., Inkinen O., An X-ray diffraction study of rubidium chloride. Phys. Stat. Solidi, 21, 127, 1967.
9. Linkoaho M. V., The deformations of the ions in NaCl and AgCl crystals and the temperature parameters of ions in some alkali halides, Acta Crystall., A25, 450, 1969.
10. Эткинс П., Саймонс М., Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, «Мир», 1970.
11. Марфуни А. С., Бершов Л. В., Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах, сб. «Идеи Е. С. Федорова в минералогии и кристаллографии», «Наука», 1970.
12. Dielman J., Electron spin resonance in luminescent solids, Luminescence of inorganic solids, 338—384, Budapest, 1966.
13. Thermoluminescence of geological materials, Proc. of a NATO Adv. Res. Inst. on Application of thermoluminescence to Geological Problems Ed. by D. J. McDougall, Acad. Press, 1968.
14. Баринский Р. Л., Нефедов В. И., Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах, «Наука», 1966.
15. Siegbahn K. A. O., ESCA, Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsaliensis, Ser. IV, 20, 1968.
16. Läger K., Über den Einfluß der Bindungsart und der Kristallstruktur auf das K-Röntgenemissionsspektrum von Aluminium und Silizium, Diss., München, 1968.
17. Лапутяна И. П., Исследование химического сдвига $K\alpha_{1,2}$ -линий алюминия в минералах, сб. «Рентгеновские спектры и электронная структура вещества», Изд-во АН УССР, Киев, 2, 281—293, 1969.
18. Урусов В. С., Связь эффективного заряда атомов кремния и кислорода со структурой и составом силиката, «Геохимия», № 2, 248—252, 1970.
19. Нефедов В. И., Сдвиги последних рентгеновских линий и электронное строение соединений, «Журн. структурн. химии», 10, № 5, 837—842, 1969.

А. Марфуни

Электронная плотность во флюорите: анализ рентгеновских данных ¹

В. Маслен

1. ВВЕДЕНИЕ

Даусон и др. [5] показали, что полученные в последнее время данные по дифракции нейтронов для флюорита [23] становятся понятными с точки зрения борн-майеровской теории ионных твердых тел только в том случае, если для Ca^{2+} и F^- будут использованы значения ионных радиусов, сильно отличающиеся от предложенных Паулингом [12]. К аналогичным выводам пришли Фуми и Тоси [6], использовавшие теорию Борна — Майера при объяснении некоторых данных для щелочно-галогидных кристаллов: они нашли, что различия между вычисленными ими кристаллическими и ионными радиусами, полученными Паулингом, обусловлены неодинаковым распределением электронов у ионов в кристаллическом окружении и в свободном состоянии. В данной статье анализируются имеющиеся рентгеновские дифракционные данные для флюорита с целью обнаружить такие различия в электронном распределении, если, конечно, они есть. Экспериментальные результаты [17, 20, 21] сопоставлены с выводами, полученными для трех теоретических моделей: решетки из свободных ионов в хартри-фоковском приближении; решетки из нейтральных атомов в хартри-фоковском приближении и решетки из «кристаллических ионов», волновые функции для которых рассчитаны с учетом влияния маделунговского потенциала по способу, описанному Петрашением и др. [13, 14]. Найдено, что рентгеновские данные согласуются лишь с моделью решетки из свободных ионов. Кажущееся несоответствие между этими результатами и интерпретацией нейтронных данных рассмотрено в другой работе автора [11]. В ней показано, что различие между кристаллическими и ионными радиусами, вычисленными Паулингом, не всегда связано с разным распределением электронов у ионов в кристаллах и в свободном состоянии.

2. БРЭГГОВСКИЕ ОТРАЖЕНИЯ ВО ФЛЮОРИТЕ

Хорошо известная структура флюорита (длина ребра куба $5,4626 \text{ \AA}$ при 25° C [16]) представляет собой три взаимно проникающие гранецентрированные кубические решетки: кальциевую решетку с началом в $(0, 0, 0)$ и две фторовые решетки с началом в $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(3/4, 3/4, 3/4)$. В рентгеновских исследованиях наблюдаются как раз те брэгговские отражения, которые характерны для гранецентрированной кубической решетки. При выводе выражений для соответствующих структурных факторов, нужных нам для анализа экспериментальных данных, предполагалось, что ионы решетки сферически симметричны и изменяются гармонически. Тогда структурные факторы имеют вид [7]

$$F(hkl) = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'')_{\text{Ca}} \exp(-B_{\text{Ca}}k^2) + \sigma (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'')_{\text{F}} \exp(-B_{\text{F}}k^2), \quad (1)$$

где $k = (\sin \theta)/\lambda$ и $\sigma = 0, \pm 2$.

¹ V. W. M a s l e n, The electron density in fluorite, an analysis of some X-ray diffraction data. Proc. Phys. Soc., 91, 466—474, 1967.

θ — скользящий угол падения или отражения, λ — длина волны рентгеновского излучения, B_{Ca} и B_F — кристаллографические B -факторы, f_0 — фактор атомного рассеяния, вычисленный в предположении, что λ очень мало, а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — реальная и мнимая части поправок на аномальную дисперсию, которые должны быть добавлены к f_0 , когда λ не слишком мало. Соотношение между f_0 и электронной плотностью $\rho(r)$ атома или иона дается выражением

$$f_0(hkl) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin\{(4\pi r \sin \theta)/\lambda\}}{(4\pi r \sin \theta)/\lambda} dr, \quad (2)$$

а значения $\Delta f'$ и $\Delta f''$, использованные в статье, сведены в табл. 1. Значения для кальция определены Кроммером [3], а для фтора получены экстраполяцией результатов Кроммера. Неопределенность в этих значениях не должна оказывать заметного влияния на расчеты, проводимые в данной работе.

Таблица 1

Аномальные дисперсионные вклады в факторы атомного рассеяния кальция и фтора $CuK\alpha$ и $MoK\alpha$ рентгеновского излучения

	CuK α		MoK α	
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Кальций	0,36	1,34	0,24	0,33
Фтор	0,06	0,07	0,02	0,01

Мы повторяем, что уравнение (1) основано на двух важных предположениях: сферической симметрии электронного распределения для ионов и гармоничности колебаний. Результаты Уиллиса по нейтронной дифракции указывают на то, что едва ли ангармоничность колебаний окажется существенной при комнатной температуре по крайней мере для относительно низкорядковых отражений, с которыми мы будем иметь дело. Таким образом, второе предположение, по всей видимости, оправдано. Обоснованность первого предположения будет следовать из дальнейшего рассмотрения.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

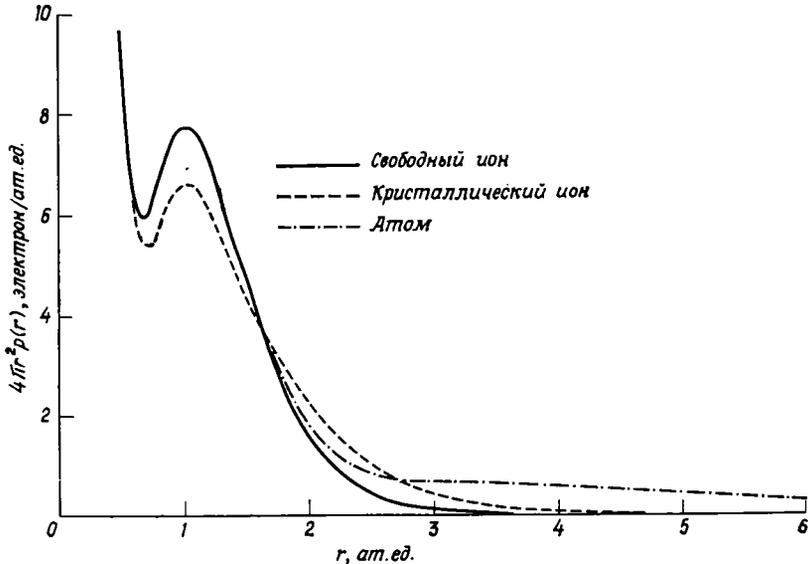
В этом разделе для интерпретации экспериментальных данных рассмотрим три теоретические модели.

а) Решетка из свободных ионов Ca^{2+} и F^- , описываемая аналитическими хартри-фоксовскими функциями Клемента [2].

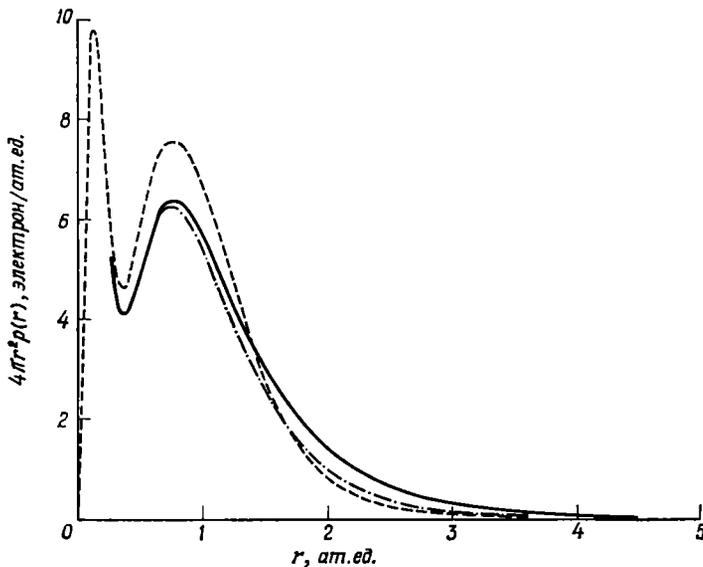
б) Решетка из «кристаллических ионов» Ca^{2+} и F^- , волновые функции для которых получены из соответствующих волновых функций свободных ионов методом Петрашеня и др. [13, 14]. Эти авторы предположили, что маделунговский потенциал таким образом действует на анион в ионном кристалле, что сжимает не только ион в целом, но и его электроны, в результате чего электронная плотность по сравнению со свободным ионом больше. И наоборот, в катионном положении электронная плотность оказывается меньше, чем у свободного иона. Соответствующие волновые функции для «кристаллических ионов» приведены в приложении.

в) Решетка из нейтральных атомов кальция и фтора, также описываемая аналитическими волновыми функциями Клемента. Распределение электронов в нейтральном фторе не является сферически симметричным, и $\rho(r)$ получено усреднением этого распределения по всем направлениям. Модель решетки из нейтральных атомов рассматривается наряду с ионными моделями по той причине, что для таких высокосимметричных кристаллов,

как флюорит, экспериментальные данные по дифракции рентгеновских лучей редко бывают настолько точны, чтобы можно было отличить решетку из атомов от решетки из ионов.



Ф и г. 1. Радиальная электронная плотность кальция во флюорите для трех теоретических моделей, описанных в тексте.



Ф и г. 2. Радиальная электронная плотность фтора во флюорите для трех теоретических моделей, описанных в тексте. Обозначения те же, что и на фиг. 1.

На фиг. 1 показано радиальное распределение электронной плотности кальция, соответствующее каждой из этих трех моделей. Увеличение «кристаллического иона» по сравнению со свободным ионом очевидно. На фиг. 2 представлены аналогичные данные для фтора.

В табл. 2 сведены значения f_0 для всех отражений, вплоть до 444, вычисленные из уравнения (2) методом Филона [19]. Эта таблица выявляет

Таблица 2

Рентгеновские факторы атомного рассеяния (f_0) для кальция и фтора во флюорите

hkl	$\sin \theta/\lambda$	Кальций			Фтор		
		Атом	Свободный ион	Кристаллический ион	Атом	Свободный ион	Кристаллический ион
	0,000	20,00	18,00	18,00	9,00	10,00	10,00
111	0,159	15,46	15,54	14,99	7,42	7,79	8,39
200	0,183	14,76	14,88	14,26	7,00	7,28	7,95
220	0,259	12,72	12,76	12,16	5,70	5,77	6,50
311	0,304	11,60	11,61	11,12	5,00	5,01	5,69
222	0,317	11,29	11,29	10,84	4,80	4,80	5,45
400	0,366	10,25	10,23	9,95	4,14	4,12	4,66
331	0,399	9,65	9,62	9,44	3,77	3,73	4,20
420	0,409	9,47	9,45	9,30	3,66	3,62	4,06
422	0,448	8,89	8,86	8,80	3,28	3,25	3,59
511, 333	0,476	8,54	8,52	8,50	3,05	3,02	3,31
440	0,518	8,07	8,06	8,09	2,75	2,72	2,93
531	0,542	7,84	7,83	7,88	2,60	2,58	2,74
600, 442	0,549	7,78	7,77	7,82	2,56	2,54	2,69
620	0,579	7,53	7,52	7,58	2,40	2,38	2,50
533	0,600	7,37	7,37	7,43	2,31	2,29	2,38
622	0,607	7,32	7,32	7,38	2,28	2,26	2,34
444	0,634	7,14	7,14	7,19	2,17	2,15	2,21

несколько важных особенностей. Во-первых, во всех трех рассмотренных моделях заметные различия в значениях f_0 наблюдаются только для низкопорядковых отражений. Во-вторых, разница между значениями f_0 для двух ионных моделей гораздо больше, чем между значениями f_0 для моделей свободных ионов и нейтральных атомов. Причина этого довольно удивительного поведения в следующем. С одной стороны, распределение электронов в свободном ионе и нейтральном атоме различно только для их внешних областей, что мало сказывается на величине f_0 , описываемой уравнением (2), если только отношение $\sin\theta/\lambda$ не слишком мало. Таким образом, f_0 для этих двух моделей почти идентично, за исключением трех первых отражений. Распределение электронов в кристаллическом ионе, с другой стороны, отличается от такового для других двух моделей при очень малых значениях r , что ведет к заметным различиям в f_0 .

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Согласно уравнению (1), брэгговские отражения для фтора относятся к трем типам, различаемым по их значениям σ . Мы назовем те из них, для которых кальциевые и фторовые решетки рассеивают в фазе ($\sigma = 2$) ($\text{Ca} + 2\text{F}$)-отражениями. Точно так же возможны Ca - и ($\text{Ca} - 2\text{F}$)-отражения (фазы σ соответственно равны 0 и -2). ($\text{Ca} - 2\text{F}$)-отражения гораздо слабее, чем два других.

Экспериментальные данные Вейсса и др. [21] для значений структурной амплитуды $|F|$ разделяются на две группы. $|F|$ для первых десяти (Ca , $\text{Ca} + 2\text{F}$)-отражений были определены с помощью $\text{CuK}\alpha$ -излучения на порошковых образцах со средним размером частиц около 5 $\mu\text{м}$. Для остальных отражений вплоть до $h^2 + k^2 + l^2 = 212$ использовались $\text{MoK}\alpha$ -излучения и мозаичные монокристаллы. Тогава [17] измерил $|F|$ для первых

одиннадцати (Ca, Ca + 2F)-отражений. Он использовал $\text{CuK}\alpha$ -излучение и получил две группы значений для двух порошковых образцов со средними размерами частиц менее 1 $\mu\text{м}$ и менее 2 $\mu\text{м}$ соответственно. Как Вейсс с сотрудниками, так и Тогава проводили измерения при комнатной температуре, которую мы будем считать равной 20° С.

Варрен [20] изучал температурную зависимость $|F(200)|$ для мозаичных монокристаллов. Он нашел, что для $\text{CuK}\alpha$ -излучения $|F(200)|$ имеет почти одно и то же значение при 20° С и при 310° С, в то время как для $\text{MoK}\alpha$ -излучения $|F(200)|$ увеличивается на 6% при повышении температуры в этом интервале.

Экспериментальные значения $|F|$, использованные для оценок в разделе 5 нашей статьи, сведены в табл. 3. Данные Вейсса и др. для порошковых

Таблица 3

Экспериментальные значения $|F(hkl)|$ для флюорита, полученные Тогавой [17] (1 и 2) и Вейссом и др. [21] (3)

hkl	(1)	(2)	hkl	(3)
111	15,54±0,03	15,46±0,03	200	0,71±0,02
220	23,61±0,07	22,85±0,09	222	2,12±0,04
311	11,29±0,03	11,20±0,05	420	2,58±0,06
400	16,89±0,18	16,79±0,08	600	2,72±0,03
331	9,08±0,08	9,12±0,02	442	2,72±0,04
422	13,75±0,04	13,75±0,06	622	2,73±0,05
511, 333	7,66±0,12	7,74±0,05		
440	11,42±0,11	11,64±0,10		
531	6,95±0,06	6,89±0,04		
620	10,19±0,05	10,10±0,05		
533	6,18±0,09	6,17±0,06		

образцов не включены в таблицу, поскольку пределы ошибок в этих измерениях слишком велики, а предварительные анализы показывают, что эти данные недостаточно точны для того, чтобы с их помощью можно было провести разграничение между теоретическими моделями. Далее, поскольку различия между тремя моделями могут привести к явно отличным значениям $|F|$ только для низкопорядковых отражений, мы произвольно выбрали для сопоставлений те отражения, для которых $h^2 + k^2 + l^2 \leq 44$.

5. СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД

Если полагать, что экспериментальные значения структурных амплитуд в табл. 3 даны не в абсолютной шкале, то им должны соответствовать теоретические выражения типа $a_i |F|$, где $|F|$ определяется из уравнения (1), а индекс i принимает значения 1, 2, 3 для экспериментальных данных, полученных Тогавой (1) и (2) и Вейссом и др. [3]. Каждое экспериментальное наблюдение берется с равным весом, а для каждой модели параметры a_i , V_{Ca} и V_{F} выбираются таким образом, чтобы сумма квадратов

$$\sum_{i, hkl} \{ |F(hkl)|_{\text{эксп}} - a_i |F(hkl)|_{\text{теор}} \}^2$$

была минимальной.

Параметры для различных моделей, лучше всего соответствующие Са-отражениям, определенным Тогавой, сведены в табл. 4. Точность опре-

Таблица 4

Наилучшие параметры для трех теоретических моделей,
согласующиеся с Са-отражениями во флюорите

Атомы		Свободные ионы	Кристаллический ион
σ_g^2	0,0031	0,0037	0,0091
a_1	0,993 ($\pm 0,007$)	0,989 ($\pm 0,007$)	1,032 ($\pm 0,012$)
a_2	0,990 ($\pm 0,007$)	0,986 ($\pm 0,007$)	1,029 ($\pm 0,012$)
B_{Ca} (Å^2)	0,626 ($\pm 0,034$)	0,602 ($\pm 0,038$)	0,753 ($\pm 0,059$)

деления параметров составляет 95%. Учтены также ошибки, связанные с экспериментальными погрешностями. Все три модели очень хорошо соответствуют наблюдениям, а оценка величины F показывает, что максимальное отклонение σ^2 , получающееся для модели «кристаллических ионов», не отличается заметно от значений для других двух моделей, если принять во внимание указанную точность определения.

В табл. 5 такого рода сопоставления распространены и на (Са + 2F)-отражения, полученные Тогавой, и при этом проведено также сопоставление отдельных теоретических и экспериментальных структурных факторов.

Таблица 5

Экспериментальные и теоретические значения рентгеновских структурных амплитуд для (Са и Са+2F)-отражений во флюорите

Тип	Отражения		Атомы		Свободные ионы		Кристаллические ионы	
	hkl	$F_{\text{эксп}}$	$a_i F$	ΔF	$a_i F$	ΔF	$a_i F$	ΔF
Са	111	15,54	15,53	0,01	15,51	0,03	15,03	0,51
		15,46	15,36	0,10	15,35	0,11	14,87	0,59
		11,29	11,30	-0,01	11,27	0,02	10,91	0,38
	311	11,20	11,19	0,01	11,15	0,05	10,79	0,41
		9,08	9,11	0,03	9,07	0,01	9,02	0,06
	331	9,12	9,01	0,11	8,98	0,14	8,93	0,19
		7,66	7,79	-0,13	7,78	-0,12	7,90	-0,24
	511, 333	7,74	7,71	0,03	7,70	0,04	7,82	-0,08
		6,95	6,91	0,04	6,93	0,02	7,12	-0,17
	531	6,89	6,84	0,05	6,85	0,04	7,05	-0,16
		6,18	6,27	-0,09	6,30	-0,12	6,52	-0,34
	533	6,17	6,20	-0,03	6,23	-0,06	6,45	-0,28
		23,61	23,29	0,32	23,38	0,23	23,80	-0,19
	220	22,85	23,04	-0,19	23,13	-0,28	23,54	-0,69
		16,89	17,18	-0,29	17,11	-0,22	17,30	-0,41

Продолжение табл. 5

Тип	Отражения		Атомы		Свободные ионы		Кристаллические ионы	
	hkl	$F_{\text{эксп}}$	$\alpha_i F$	ΔF	$\alpha_i F$	ΔF	$\alpha_i F$	ΔF
Ca + 2F	400	16,79	17,00	-0,21	16,93	-0,14	17,11	-0,32
		13,75	13,74	0,01	13,70	0,05	13,67	0,08
	422	13,75	13,60	0,15	13,55	0,20	13,53	0,22
		11,42	11,59	-0,17	11,59	-0,17	11,40	0,02
	440	11,64	11,47	0,17	11,47	0,17	11,28	0,36
		10,19	10,11	0,08	10,15	0,04	9,85	0,34
	620	10,10	10,00	0,10	10,04	0,06	9,75	0,35
		σ_{18}^2	0,0234		0,0209		0,1375	
	a_1	0,993 ($\pm 0,011$)		0,986 ($\pm 0,010$)		0,988 ($\pm 0,026$)		
	a_2	0,993 ($\pm 0,011$)		0,976 ($\pm 0,010$)		0,977 ($\pm 0,026$)		
$B_{\text{Ca}} (\text{Å}^2)$	0,604 ($\pm 0,070$)		0,568 ($\pm 0,066$)		0,501 ($\pm 0,160$)			
$B_{\text{F}} (\text{Å}^2)$	0,885 ($\pm 0,147$)		0,824 ($\pm 0,139$)		1,414 ($\pm 0,381$)			

$^1 \Delta F = F_{\text{эксп}} - \alpha_i F.$

Из этой таблицы ясно, что модели нейтральных атомов и свободных ионов почти одинаково хорошо соответствуют экспериментальным данным, в то время как модель кристаллических ионов крайне неудовлетворительна. Соответствие первых двух моделей (Ca + 2F)-отражениям заметно хуже, чем Ca-отражениям. Однако эта особенность не должна обращать на себя особого внимания, поскольку в двух группах данных Тогава (Ca + 2F)-отражения отличаются друг от друга больше, чем Ca-отражения.

В табл. 6 представлены результаты детального сопоставления теоретических и экспериментальных значений структурных амплитуд, но лишь для моделей свободных ионов и нейтральных атомов; сюда же включены и все экспериментальные данные табл. 3. Значения теоретических структурных амплитуд для (Ca- и Ca + 2F)-отражений согласуются с точностью до 0,01 с приведенными в табл. 5 и поэтому не приведены в табл. 6. Принимая во внимание неопределенность экспериментальных данных, равную ($\pm 0,02$), для значений $|F(200)|$, полученных Вейссом и др., можно заключить, что модель нейтральных атомов несовместима с экспериментальными результатами.

Таким образом, из исследованных трех моделей только решетка из свободных ионов согласуется со всеми экспериментальными данными.

Была осуществлена дополнительная статистическая проверка результатов для решетки из свободных ионов. Для этой модели было установлено, что две группы данных, полученных Тогавой, (1) и (2), согласуются между собой. Далее также согласуются группы Ca- и (Ca + 2F)-отражений. К сожалению, наблюдается слишком мало отражений (Ca - 2F), чтобы для них можно было провести подобные сопоставления.

Проведенное в табл. 5 и 6 сопоставление экспериментальных структурных факторов с рассчитанными теоретически для модели свободных ионов показывает, что различие между ними порядка точности самих экспериментальных измерений, а потому нет никаких очевидных указаний на система-

Таблица 6

Экспериментальные и теоретические значения структурных амплитуд для $(Ca, Ca + 2F)$ - и $(Ca - 2F)$ -отражений во флюорите

Отражение		Атомы			Свободные ионы	
Тип	hkl	$F_{\text{эксп}}$	$a_i F$	ΔF	$a_i F$	ΔF
Ca и $(Ca + 2F)$		Теоретические значения F отличаются от приведенных в табл. 5 менее чем на 0,01				
Ca - 2F	200	0,71	1,11	-0,40	0,72	-0,01
	222	2,12	2,04	0,08	2,04	0,08
	420	2,58	2,44	0,14	2,48	0,10
	600	2,72	2,73	-0,01	2,77	-0,05
	442	2,72	2,73	-0,01	2,77	-0,05
	622	2,73	2,74	-0,01	2,78	-0,05
	σ_{23}^2		0,0265		0,0174	
a_1		0,933 ($\pm 0,011$)		0,986 ($\pm 0,009$)		
a_2		0,982 ($\pm 0,011$)		0,976 ($\pm 0,009$)		
a_3		0,988 ($\pm 0,107$)		1,003 ($\pm 0,088$)		
B_{Ca} (Å^2)		0,600 ($\pm 0,072$)		0,572 ($\pm 0,059$)		
B_F (Å^2)		0,890 ($\pm 0,153$)		0,821 ($\pm 0,124$)		

тические расхождения, которые могли бы описывать отклонение симметрии ионов от сферической. Это заключение не согласуется с выводом Курки-Суонио и Мейсало [10], которые проанализировали результаты Тогавы новым методом и заявили, что обнаружили небольшое, но явное искажение ионов кальция и фтора. Однако при использованном ими приближении для сферических компонент электронного распределения не очень хорошо объясняются наблюдаемые значения $|F(200)|$. Это показано в разделе 8 нашей статьи.

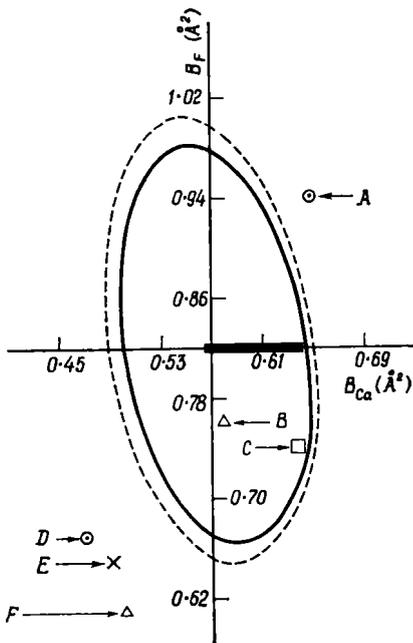
6. НАБЛЮДЕНИЯ ВАРРЕНА

Вклады кальция и фтора в (200)-отражение во флюорите почти равны по величине, но противоположны по знаку. В результате этого $|F(200)|$ мало, а поправки на аномальную дисперсию существенны. По наблюдениям Варрена [20], это приводит к различной температурной зависимости $|F(200)|$ для разных длин волн рентгеновского излучения.

Мы хотим выяснить, насколько хорошо модель свободных ионов, столь успешно объяснившая наблюдаемые структурные амплитуды [17, 21], согласуется с двумя результатами Варрена, о которых упоминалось в разделе 4. Мы не можем надеяться, что удастся сделать точные теоретические оценки для сравнения с этими результатами, поскольку нам неизвестны значения B_{Ca} и B_F при 310°C , когда имеют место температурные ангармонические эффекты. Если примем, что значения B из табл. 6 соответствуют 20°C , и предположим, как это сделал Варрен в своем теоретическом обсуждении, что $B_{Ca}(310^\circ \text{C}) = 2B_{Ca}(20^\circ \text{C})$ и что B_F/B_{Ca} остается постоянным, то мы найдем, что $|F(200)|$ увеличивается в этой температурной области приблизительно на 3% для $\text{CuK}\alpha$ -излучения и примерно на 11% для $\text{MoK}\alpha$ -излучения. Это хорошо соответствует экспериментальным наблюдениям. Почти точное совпадение с обоими этими наблюдениями возможно в том случае, если отношение B_F/B_{Ca} уменьшится от предполагаемого значения 1,44 при 20°C до 1,32 при 310°C . Приор [15] показал, что можно ожидать уменьшения B_F/B_{Ca} с повышением температуры, хотя и не в такой степени.

7. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В

На фиг. 3 показана область достоверных значений для V_{Ca} и V_F (точность 95%), определенная из экспериментальных данных [17, 21] на основе модели свободных ионов (табл. 6). Для сравнения приведены средние значения V_F и V_{Ca} , оцененные другими авторами. Оценка Приора [15] основана на модели постоянно действующих сил; Тогава [17], а также Курки-Суонио и Мейсало [10] использовали для этого экспериментальные результаты Тогава, а оценки Даусона [4] основаны на данных по нейтронной дифракции. Никакого достоверного интервала для нейтронографических значений V не приведено, но допустимая ошибка, очевидно, велика, так что



Фиг. 3. Область достоверных значений V для кальция и фтора во флюорите (точность 95%) для модели свободных ионов.

Тонкая горизонтальная линия ограничивает интервал значений V_{Ca} , полученных только из одних Ca-отражений (табл. 4); область, ограниченная прерывистой кривой, соответствует данным табл. 5; сплошная кривая получена с учетом всей экспериментальной информации, приведенной в табл. 6. Для сравнения точками показаны результаты оценок других авторов, о которых мы упоминали в этой работе: A — [15], B — [10], C — [17], D — [21], E — [5], F — [20].

пока мы не имеем возможности выяснить, являются ли значения, полученные по рентгеновским данным и экспериментам по нейтронной дифракции, теми же самыми.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы нашли, что модель кристаллических ионов в том виде, как она описывается Петрашнем и др. (1960а, б), не дает удовлетворительного согласия с рентгеновскими данными, в то время как решетка из свободных ионов соответствует им. Не очень ясно, почему это так, но, возможно, что пренебрежение самосогласованностью в вычислениях и неортогональность между одноэлектронными волновыми функциями кристаллического иона приводят к заметным переоценкам сдвига заряда, обусловленного маделунговским потенциалом. Конечно, известно, что в кристаллах, например в MgO , маделунговский потенциал обуславливает распределение электронной плотности иное, чем в свободном ионе [18], однако этот сдвиг составляет от 10 до 20% той величины, что дают оценки Петрашняя и др.

При расчетах в этой статье для выражения электронной плотности свободного иона было выбрано приближение Хартри-Фока. Интересно посмотреть, как скажется другое приближение, например, Бернала и Бойса [1] для свободных ионов F^- на окончательных результатах. Использование полученных ими волновых функций приводит к тому, что энергия основного состояния для F^- оказывается меньше, чем хартри-фовское значение, а электронная плотность более компактной, чем в приближении Хартри-Фока, но менее компактной, чем та, которая получается для кристаллического иона по методу Петрашняя и др. Курки-Суонио и Мейсало [10] использовали это приближение для F^- в своих анализах экспериментальных резуль-

татов Тогава [17] и добились лучшего соответствия экспериментальных и теоретических значений факторов атомного рассеяния и тепловых параметров. Используя данные табл. 2 из их статьи и значения вкладов в аномальную дисперсию для $\text{MoK}\alpha$ -излучения из табл. 1, мы нашли, что $|F(200)| = 0,39$, а $|F(222)| = 1,78$. Сопоставляя эти величины с экспериментальными результатами из табл. 6, замечаем, то согласие плохое. Это удивительно на первый взгляд, поскольку можно было ожидать, что волновые функции Бернала и Бойса должны быть точнее, чем хартри-фоковские. Однако Даусон [4] указывал, что Бернал и Бойс получили свои волновые функции для F^- из совокупности базисных функций, которые слишком ограничены, чтобы обеспечивать точное описание во внешних частях иона. Весьма вероятно, что это и послужило причиной упомянутого расхождения с экспериментальными данными.

Тот факт, что результаты расчета для решетки из свободных ионов, электронная плотность которых описывается хартри-фоковским приближением, согласуются с дифракционными данными, вовсе не означает, что соответствующее электронное распределение наилучшим образом представляет истинное электронное распределение в кристалле, поскольку дифракционные данные мало зависят от внешних частей атомов или ионов. Однако можно с уверенностью сказать, что нет заметной передачи электронов от внешней к внутренним частям ионов и наоборот. Можно надеяться, что повышение точности эксперимента позволит обнаружить изменения, вызванные принципом Паули, а также, возможно, и различие между хартри-фоковскими и точными электронными плотностями свободных ионов.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ «КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ»

Петрашень и др. [13] привели подробное описание своего метода получения волновых функций кристаллических ионов, поэтому мы его не будем повторять в этой работе. Мы просто отметим, что существует внутренняя область, для которой волновая функция кристаллического иона с точностью до нормализационной константы совпадает с волновой функцией для свободного иона, промежуточная область, в которой она аппроксимируется интерполяционной формулой, и внешняя область, для которой используется асимптотическое разложение [8, 22]. В этих трех областях волновая функция имеет следующую форму:

$$\begin{aligned} f_{nl}(r) &= s_1 f_{nl}^0(r), & 0 \leq r \leq r_1; \\ f_{nl}(r) &= s_2 r^k \exp\left(-\eta r + \frac{b}{r} + \frac{c}{r^2}\right), & r_1 < r \leq r_2; \\ f_{nl}(r) &= s_3 r^k \exp\left(-\eta r\right) \left(1 + \frac{d_1}{r} + \frac{d_2}{r^2} + \frac{d_3}{r^3}\right). & r_2 < r, \end{aligned}$$

где f^0 — радиальная волновая функция свободного иона, а s_1 выбирается таким образом, чтобы

$$\int_0^{\infty} f_{nl}^2(r) dr = 1.$$

Во флюорите были получены волновые функции кристаллических ионов для $2s$ -, $2p$ -орбиталей F^- и для $3s$ -, $3p$ -орбиталей Ca^{2+} . Во всех случаях для описания f_{nl}^0 использовались аналитические хартри-фоковские волновые функции, вычисленные Клементи; другие данные приведены в табл. 7. Кристофель и Тюрксон [9] опубликовали полученные ими волновые функции кристаллических ионов для флюорита, но в их работе содержится ошибка, одна из которых заключается в небрежном использовании различных маделунговских потенциалов для неэквивалентных позиций кальция и фтора.

Таблица 7

Параметры, характеризующие волновые функции кристаллических ионов для флюорита (в атомных единицах)

	Ca ²⁺		F ⁻			Ca ²⁺		F ⁻	
	3s	3p	2s	2p		3s	3p	2s	2p
r_1	1,20	1,27	0,98	1,00	η	2,022	1,512	1,714	1,073
r_2	2,60	3,40	2,90	4,10	b	-0,195	-0,509	0,560	1,225
s_1	0,973	0,902	1,052	1,105	c	-0,000	0,897	-0,812	-0,955
s_2	9,525	2,964	7,004	1,983	d_1	-0,177	0,016	0	0,932
s_3	9,492	2,745	7,713	2,058	d_2	-0,005	0,005	0	0
k	1,484	1,984	0	0	d_3	0,000	0,001	0	0

ЛИТЕРАТУРА

- Bernal M. J. M., Boys S. F., Phil. Roy. Soc., A, 245, 139—154, 1952.
- Clementi E., IBM J. Res. Dev. (Suppl.), 9, 2—19, 1965.
- Cromer D. T., Acta Cryst., 18, 17—23, 1965.
- Dawson B., Acta Cryst., 14, 1117—1120, 1961.
- Dawson B., Hurley A. C., Maslen V. W., Proc. Roy. Soc., A, 1967.
- Fumi F. G., Tosi M. P., J. Phys. Chem. Solids, 25, 31—43, 1964.
- James R. W., The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, London, Bell, 1948.
- Kotani M., Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, New York, Academic Press, 1964.
- Kristofel' N. N., Türkson E. E., Eesti NSV Tead. Akad. Füüs. Astr. Inst. Uurim., N 23, 216—218, 1963.
- Kurki-Suonio K., Meisalo V., J. Phys. Soc., Japan, 21, 122—126, 1966.
- Maslen V. W., Proc. Phys. Soc., 91, 259—260, 1967.
- Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N.Y., Cornell University Press, 1960.
- Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Опт. спектр., 9, 276—277, 1960а.
- Петрашень М. И., Абаренков И. В., Кристофель Н. Н., Вест. Ленингр. Гос. унив., сер. физ. и хим., № 16, 7—21, 1960б.
- Pryor A. W., J. Phys. Chem. Solids, 26, 2045—2049, 1965.
- Swanson H. E., Tatge E., Circular № 539, U.S. Nat. Bur. Stand., 1, 69, 1953.
- Togawa S., J. Phys. Soc. Japan, 19, 1696—1703, 1964.
- Togawa S., J. Phys. Soc. Japan, 20, 742—752, 1965.
- Tranter C. J., Integral Transforms in Mathematical Physics, London, Methuen, 1966.
- Warren B. E., Acta Cryst., 14, 1095—1096, 1961.
- Weiss A., Witte H., Wölfel E., Z. phys. Chem., 10, 98—132, 1957.
- Whittaker E. T., Watson G. N., A Course of Modern Analysis, London, Cambridge University Press, 1935.
- Willis B. T. M., Acta Cryst., 18, 75—76, 1965.

Кристаллические ионные радиусы ¹

В. Маслен

Недавно Фуми и Тоси [1] вычислили «кристаллические радиусы» для группы щелочных и галоидных ионов на основе борновской теории ионных твердых тел и некоторых кристаллографических данных. Как следует из табл. 1, полученные ими значения радиусов заметно отличаются от значений, предложенных Паулингом [2]. Фуми и Тоси предположили, что радиусы, определенные Паулингом, характеризуют относительные размеры свободных ионов, а имеющиеся различия в значениях радиусов в их системе

Таблица 1
Сопоставление некоторых систем ионных радиусов (в Å)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Ca ²⁺	F ⁻
Паулинг	0,60	0,95	1,33	1,36	1,81	1,95	1,09 ²	1,27 ²
Минимум перекрывания ¹	0,70	0,98	1,34	1,35	1,81	1,98	1,12	1,24
Минимум плотности ¹	0,85	1,12	1,45	1,26	1,67	1,81	1,20	1,15
Экспериментальные значения	0,9	1,17		1,1	1,65			
Фуми и Тоси ¹	0,92	1,22	1,53	1,15	1,61	1,76		

¹ Последние две колонки в таблице относятся к флюориту.

² За исключением Ca²⁺ и F⁻, все величины представляют собой средние значения, полученные на основе результатов для девяти щелочно-галоидных кристаллов.

и в системе Паулинга обусловлены неодинаковым распределением электронов у свободного иона и у иона в кристалле. В этой статье мы не ставим целью выяснить преимущества одной системы перед другой. Конечно, может оказаться, что обе они справедливы. Единственное, что мы попытаемся сделать, это — установить различие между ними, и приведем некоторые доказательства того, что две системы радиусов могут быть лишь различными характеристиками, полученными с помощью одной и той же ионной модели, если интерпретация ее будет отличаться от той, какую дали Фуми и Тоси.

Рассмотрим систему из двух свободных ионов, катиона и аниона (распределения электронных плотностей у которых описываются хартри-фоксовским приближением), находящихся друг от друга на расстоянии, равном расстоянию между ближайшими соседями в соответствующих ионных кристаллах. Применим следующие два критерия для определения ионных радиусов.

1. Первый из них — критерий минимума плотности. Радиус катиона (аниона) выбирается равным расстоянию между позицией катиона (аниона) и минимумом суперпозиции электронных плотностей вдоль линии, соединяющей ядра. Это определение применимо и к более сложным системам. Расчеты показывают, что для электронного распределения, полученного путем наложения электронных плотностей от свободных ионов, находящихся в узлах

кристаллической решетки, минимум электронной плотности вдоль линии, соединяющей ближайших соседей, лишь немного больше по величине, но приходится почти точно на то же место, что и в двухионной системе. Такое же определение ионных радиусов было использовано при установлении «экспериментальных» кристаллических радиусов, полученных на основе рентгеновских измерений электронного распределения. Эти значения радиусов приводятся в работе Фуми и Тоси, а у нас они сведены в табл. 1.

2. Второй критерий — это критерий минимума перекрывания. У любых двух соприкасающихся сфер, центры которых совпадают с позициями аниона и катиона, некоторые электроны, принадлежащие катиону, будут перекрываться с анионной сферой и наоборот. Ионные радиусы определяются как радиусы таких сфер, у которых сумма этих двух перекрываний минимальна. Электроны, которые находятся вне обеих сфер, пренебрегают.

Радиусы, полученные для девяти щелочно-галлоидных кристаллов на основе двух критериев, даны в табл. 2, а их средние значения — в табл. 1.

Таблица 2

Ионные радиусы (в Å), полученные на основе критериев, рассмотренных в этой работе¹

	Минимум перекрывания			Минимум плотности		
	Li+	Na+	K+	Li+	Na+	K+
F ⁻	0,66	0,95	1,32	0,78	1,05	1,38
	1,35	1,35	1,36	1,24	1,25	1,29
Cl ⁻	0,74	0,99	1,35	0,87	1,14	1,47
	1,86	1,81	1,77	1,70	1,66	1,66
Br ⁻	0,72	1,01	1,36	0,90	1,18	1,50
	2,03	1,98	1,92	1,85	1,81	1,78

¹ Верхние цифры в каждой паре относятся к катионам.

Из табл. 1 видно, что ионные радиусы, определенные на основе критерия минимума перекрывания, почти совпадают с радиусами, предложенными Паулингом. Более того, добавленные к табл. 1 значения радиусов для Ca²⁺ и F⁻ во флюорите очень хорошо согласуются с радиусами, полученными Паулингом для такой решетки. В то же время значения радиусов, определенные с помощью критерия минимума плотности, для тех же самых кристаллов оказываются гораздо ближе к значениям радиусов в системе Фуми и Тоси, чем к значениям радиусов в системе Паулинга. Все это, даже несмотря на превосходное согласие результатов Фуми и Тоси с «экспериментальными» кристаллическими радиусами для Na⁺ и Cl⁻ в NaCl, говорит не в пользу предположения Фуми и Тоси, что различия в значениях ионных радиусов в рассмотренных двух системах связаны с реальным искажением ионов в кристаллах.

Конечно, должны существовать различия в распределении электронной плотности у свободных ионов и у ионов в кристаллах, но сомнительно, чтобы разница между значениями радиусов в системе Паулинга и в системе Фуми и Тоси могла служить мерой этих различий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fumi F. G., Tosi M. P., J. Phys. Chem. Solids, 25, 31—43, 1964.
2. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York, Cornell University Press, 1960.
3. Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, 2, New York, McGraw-Hill, 1965.

Люминесценция в фенаките¹

Х. Лозиковский, Ф. Холуй

1. ВВЕДЕНИЕ

В этой статье представлены результаты исследования люминесценции и оптического поглощения в фенаките Be_2SiO_4 . Она является продолжением нашей работы по ЭСР в фенаките [1].

По люминесценции силикатов и родственных им минералов в последние годы появился ряд работ, в том числе такие, как [2, 3]. Почти все исследования такого рода проводились на порошках. Мы же занимались в основном изучением монокристаллов, благодаря чему, как мы надеемся, удалось устранить поверхностные эффекты (связанные главным образом с загрязнениями).

В этих исследованиях использовались монокристаллы фенакита как природные, так и синтетические, облученные ультрафиолетовыми и рентгеновскими лучами. Синтетические образцы были активированы определенным количеством фосфора или не содержали его.

Экспериментальное изучение включало: 1) люминесценцию, стимулированную рентгеновскими лучами; 2) термолюминесценцию и термопроводимость; 3) эффекты, возникающие после облучения ультрафиолетовым светом; 4) оптическое поглощение и 5) корреляцию с данными по электронному спиновому резонансу (ЭСР) или (ЭПР).

Исследовались образцы фенакита трех типов: природные минералы, синтетические материалы, содержащие лишь примеси, случайно оказавшиеся в исходных химических продуктах, и синтетические материалы, содержащие специально введенный фосфор. Для удобства эти материалы далее будут называться *N*-фенакит, *S*-фенакит, *SP*-фенакит соответственно. Кроме того, когда мы будем ссылаться на результаты по ЭПР, полученные в [1], мы будем предполагать, что спутанные линии, обозначенные там через *HS* и *LS*, обусловлены радикалом PO_3^- , а центральные линии относятся к радикалу SiO_4^{3-} .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наши кристаллы *N*-фенакита получены из Минас-Жераиса, Бразилия. *S*- и *SP*-образцы выращены из щелочно-молибдатных растворов.

Кристаллы осаждались в платиновом тигле после медленного охлаждения насыщенного раствора SiO_2 и BeO от 1350—900° С со скоростью 2° С/час. Энергетическое питание печи осуществлялось регулируемым источником, снабженным приспособлением для развертки тока. Никаких попыток контроля температуры не предпринималось. Термометром служила (*Pt* — *Pt/Rh*)-термопара.

Кристаллы, полученные таким образом, относятся к двум различным модификациям: ромбоэдрической — при выращивании кристаллов при температуре выше 1000° С, и гексагональной — при более низких температурах. В этом отношении ситуация аналогична описанной в работах [4, 5]. В качест-

¹ H. L o z y k o w s k i, F. H o l u j, Luminescence of phenacite, J. Chem. Phys., 51, 2315—2324, 1969.

ве примеси вводился фосфор в виде P_2O_5 (около 0,3% по весу). Размеры кристаллов были различны, но обычно менее 7 мм.

Некоторые измерения были проделаны на порошках Be_2SiO_4 , которые готовились путем прогрева стехиометрической смеси $BeO - SiO_2$ в течение 2 час при температуре $1200^\circ C$ в атмосфере ($O_2 + пар$) или ($N_2 + пар$). К смеси добавлялись небольшие количества $(NH_4)_2HPO_4$, когда нужно было ввести в кристалл фосфор, или KCl — в остальных случаях.

Результаты полуколичественного масс-спектрографического анализа исследовавшихся типичных монокристаллов (синтетических и природных) представлены в табл. 1 в работе [1].

Таблица 1

Положение пиков высвечивания на кривых термолюминесценции для различных форм Be_2SiO_4 , $^\circ C$

					Длина волны, A°	Ссылки
$N - Be_2SiO_4$	72		177—215	310, 356	4000	Данная работа
$SP - Be_2SiO_4$	53	118	176	290	4000	» »
$SP - Be_2SiO_4$	71	118		(290*)	4000	» »
$SP - Be_2SiO_4$		92			5080	» »
Be_2SiO_4 (порошок)	69	118	196	250°	4000	» »
Be_2SiO_4 (порошок)		120			4000	» »
Be_2SiO_4	60	130	200	250		7

Рентгеновское облучение осуществлялось при 50 кВ и 18 мА с помощью рентгеновской трубки с анодным зеркалом из Cu . Образцы помещались на расстоянии 3—4 см от анода. Облучение ультрафиолетовым светом проводилось с помощью ртутных ламп 200 и 1000 вт типа НВО.

Термолюминесценция и термостимулированный ток изучались следующим образом. Подходящий криостат с кварцевым окном помещался в держатель, находящийся в контакте с нагревателем. Нагреватель был снабжен программным устройством, обеспечивающим линейное изменение температуры в области от комнатной температуры до $400^\circ K$. Большинство измерений, связанных с изменением температуры, производилось при скорости изменения, равной $0,5^\circ C/сек$.

Образцы, предназначенные для измерения термотока, снабжались электродами, представляющими собой золотые пластинки, помещенные на расстоянии 1—2 мм от определенных поверхностей кристалла. К таким системам можно было прикладывать разность потенциалов в 300 в, не боясь возникновения искры.

Тепловое излучение света во всех случаях измерялось 500-мм монохроматором Боуша и Ломба и детектировалось фотоумножителями (RCA типа IP28 или ЕМ1-9558).

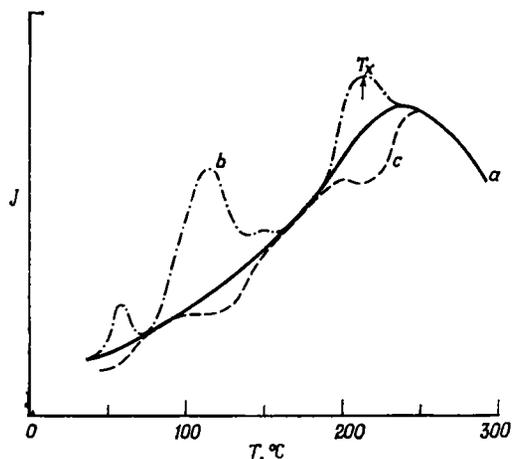
Оптическое поглощение измерялось с помощью автоматических записывающих спектрофотометров ДК-1А или Сагу-14 фирмы «Бэкман».

Одновременные измерения сигналов ЭПР и термолюминесценции производились с помощью многоцелевого «вариановского» резонатора (V-4531). Монокристалл и термопара монтировались на кварцевой подставке. Эта система помещалась в кварцевый дюар, конец которого вставлялся в микроволновый резонатор. Исследуемые образцы нагревались в потоке предварительно нагретого газообразного азота.

3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ

Эксперименты осуществлялись на *S*-, *SP*- и *N*-кристаллах фенакита, температура которых оставалась постоянной или изменялась линейно в области от комнатной до 350° С.

Результаты для *S*-фенакита при комнатной температуре совпадают с результатами для *N*-фенакита. При температурах выше 100° С у обоих синтетических образцов появляется сильное тепловое тушение. Мы полагаем, что это связано с ионами Мо, поскольку эта примесь присутствует в достаточном количестве только в синтетических образцах (см. табл. 1 в [1]).



Фиг. 1.

a — выход люминесценции, стимулированной рентгеновскими лучами, во время возбуждения как функция температуры для *N*-фенакита; *b* — то же самое, что и *a*, но при постепенном нагревании; *c* — как *b*, но при постепенном охлаждении. Ордината пропорциональна току фотоумножителя.

При комнатной температуре все кристаллы фенакита излучают свет во всей видимой области. Невооруженному глазу этот свет представляется голубовато-белым.

С повышением температуры излучение, имеющее пик в коротковолновой области (380—390 нм), также усиливается, достигая максимума при 230°С. Одновременно оно сильно сдвигается от 390 нм при комнатной температуре к 380 нм при 307° С.

Кривая люминесценции для *SP*-фенакитов отличается от описанной выше. На ней выделяется лишь один широкий пик в области 500 нм. *SP*-фенакиты светятся зеленовато-белым светом при облучении их рентгеновскими лучами.

Эти эксперименты были повторены для случая, когда переменным параметром служила температура. Чтобы исключить тепловое излучение, был использован монохроматор.

Мы первыми измерили изменение люминесценции, вызванной рентгеновскими лучами с температурой. Результаты для кристаллов *N*-фенакита представлены на фиг. 1. Как и ожидалось, на кривой *a* проявился максимум около 240° С. Случай, когда температура линейно возрастает с постоянной скоростью, показан на кривой *b*. Пики, обусловленные термолюминесценцией, накладываются на кривую люминесценции, стимулированной рентгеновскими лучами. Результаты для *S*-фенакитов подтверждают полученные ранее результаты, свидетельствующие о быстром ослаблении люминесценции, которая становится едва заметной, как только достигается температура порядка 100° С.

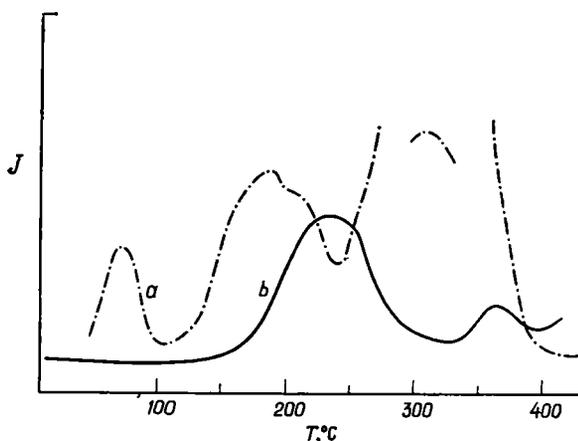
Случай, когда температура изменяется в сторону понижения, иллюстрируется кривой *c*. Снова на кривой обнаруживается ряд пиков и провалов. Провалы в данном случае соответствуют пикам термолюминесценции на кривой *b*.

Эти результаты могут быть поняты на основе следующих рассуждений. Во время постоянного облучения рентгеновскими лучами при температуре выше 300°C устанавливается равновесное количество электронов. Определенная часть их рекомбинирует с центрами люминесценции, существующими при данной температуре. Пусть T_x будет температурой пика высвечивания, обусловленного ловушкой x . При температурах ниже T_x электроны заполняют ловушки x , в результате чего уменьшается число электронов, способных рекомбинировать с центрами люминесценции.

Последний эксперимент в этой серии заключается в измерении люминесценции как функции дозы облучения при комнатной температуре. N - и S -фенакиты ведут себя одинаково. Люминесценция у таких образцов с ростом дозы облучения сначала усиливается, затем ослабляется и становится постоянной. Подобные результаты получены для CaF_2 Пшибрамом [6]. SP -фенакиты с различными концентрациями фосфора обнаруживают люминесценцию, которая быстро возрастает до максимума, затем после чрезвычайно продолжительного времени уменьшается до постоянной величины — около 41% максимального значения.

4. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ТЕРМОПРОВОДИМОСТЬ

Кривые высвечивания получены с применением монохроматора. Образцы были активированы рентгеновским облучением или ультрафиолетовым



Ф и г. 2. Термолюминесценция кристаллов N -фенакита. a — облученных рентгеновскими лучами и b — ультрафиолетовым светом. Время облучения в обоих случаях 40 мин. Скорость нагревания $0,5^{\circ}\text{C/сек}$. Монохроматор выделяет свет в области 400 нм.

светом. Результаты для N -фенакитов представлены на фиг. 2. Кривые a и b относятся соответственно к облучениям рентгеновскими лучами и ультрафиолетовым светом.

Аналогичные результаты для синтетических образцов, облученных рентгеновскими лучами, представлены на фиг. 3. Кривые a и b получены для SP -фенакитов, когда монохроматоры выделяют излучение в областях 500 и 400 нм соответственно. Кривая c относится к S -фенакитам. Высокотемпературный пик на кривой b при повторном цикле измерений не появляется.

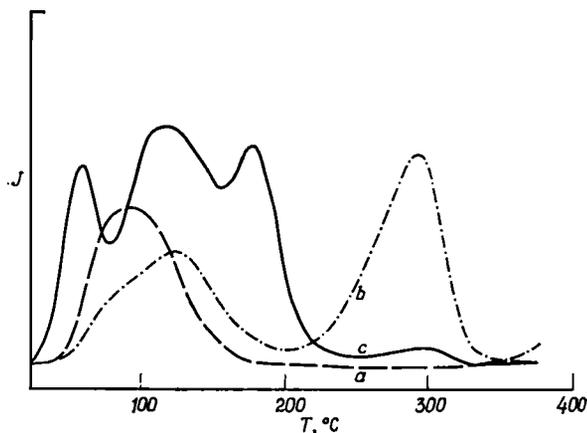
Результаты для порошковых образцов имеются в литературе [7]. В табл. 1 представлены данные по температурам пиков высвечивания на кривых термолюминесценции, известным из литературных источников и полученным в данных исследованиях.

Термолюминесценция сопровождается термотоком. На фиг. 4 представлены результаты для N -фенакитов, облученных рентгеновскими лучами. Кривая b дает интенсивность термотока, сопровождающего термолюминесценцию; a — кривая высвечивания, воспроизводимая для сравнения. Легко заметить, что между максимумами двух кривых существует корреляция.

Как и во многих других экспериментах [8—11], видно, что пики термотока сдвинуты в сторону высоких температур.

Из этих результатов, очевидно, следует, что в процессе термолюминесценции участвуют электроны из полосы проводимости. (Этот аргумент в равной степени можно отнести и к дыркам.)

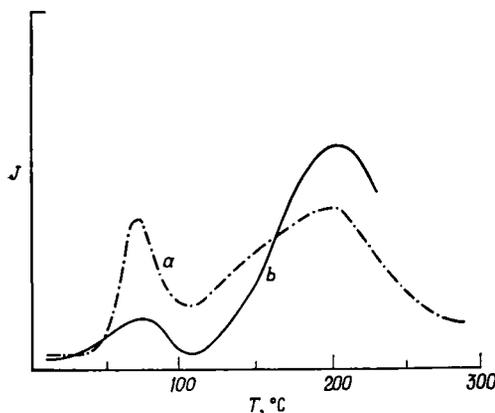
Существование термотока подтверждается следующим. Если облученные рентгеновскими лучами образцы фенакита поместить в сильное электри-



Фиг. 3. То же, что и на фиг. 2, но для *SP*- и *S*-фенакитов: *a* и *b* — для *SP*-фенакитов с монохроматорами, выделяющими свет в областях 500 и 400 нм, *c* — для *S*-фенакита с монохроматором, выделяющим свет в области 400 нм

ческое поле, они дают вспышки света. Изоморфный фенакиту Zn_2SiO_4 ведет себя аналогичным образом.

Используя метод переменной скорости нагревания [12], мы оценим частотный фактор и энергию захватывающего центра, связанного с низкотемпературным пиком на кривой *a* (фиг. 2). Этот пик выбран потому, что он появляется изолированно от других и, очевидно, является синглетным пиком.



Фиг. 4. Сравнение термотока с термолюминесценцией для *N*-фенакитов.

a — кривая высвечивания, *b* — сопутствующий термоток.

Пусть T^* означает температуру пика высвечивания, когда скорость нагревания равна β . Если предположить, что процесс мономолекулярный, эти две величины должны быть связаны соотношением

$$\ln [\beta / (T^*)^2] = \ln (ks/E) - (E/RT^*), \quad (1)$$

где E — истинная энергия ловушки, s — частотный фактор. В случае процесса более высокого порядка $\ln (ks/E)$ должен быть заменен $\ln [(bC_0/\alpha M)(ks/E)]$ и к правой части уравнения должен быть добавлен небольшой член, вносящий поправку величиной около 1% [12]. Таким обра-

зом, независимо от типа процесса, график зависимости $\ln [\beta/(T^*)^2]$ от $(T^*)^{-1}$ дает возможность определить E по наклону кривой.

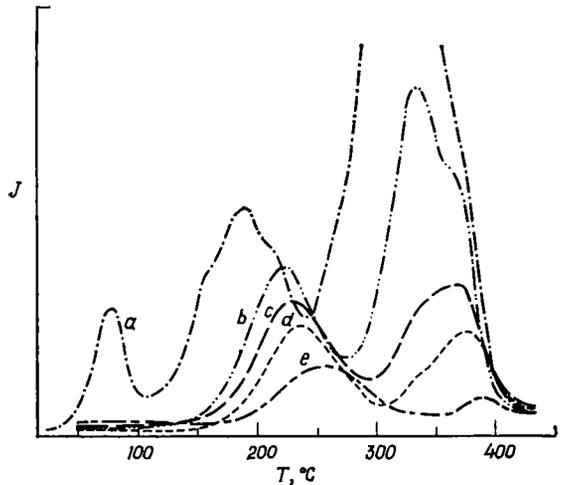
Экспериментальные скорости β и соответствующие им T^* даны в табл. 2. Был построен график зависимости $\ln (T^{*2}/\beta)$ от $(T^*)^{-1}$ и из него найдено, что $E = 0,62 \text{ эв}$, а $s = 2,6 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Последняя величина была получена из уравнения (1), т. е. в предположении, что мы имеем дело с мономолекулярным процессом.

Таблица 2
Экспериментальные скорости нагревания (β , $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) и соответствующие температуры пика высвечивания ($T^{\circ}\text{K}$) для природных кристаллов фенакита

β	T^*	β	T^*
1,23	352,7	0,215	327
0,87	345	0,125	319
0,39	333		

5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

Ультрафиолетовое облучение заметно меняет форму кривой высвечивания. Исследования проводились на *N*-фенаките и осуществлялись следующим образом. Ловушки кристалла полностью освобождались путем



Ф и г. 5. Кривые высвечивания для облученных рентгеновскими лучами *N*-фенакитов, освещавшихся ультрафиолетовым светом в течение различных промежутков времени.

a — до облучения, *b*, *c* и *d* — облучение в течение 15, 4 и 85 мин соответственно. Для сравнения на кривой *d* показаны результаты одного лишь ультрафиолетового облучения в течение 40 мин (т. е. без предварительного рентгеновского облучения).

нагревания до 1200°C в течение 1—2 час. Далее следовало облучение рентгеновскими лучами, а затем ультрафиолетовым светом в течение определенного времени. Для кристаллов, подвергавшихся таким операциям в течение различных промежутков времени, записывались кривые высвечивания.

На фиг. 5 представлены результаты исследования. Низкотемпературные пики быстро исчезают с увеличением продолжительности освещения ультрафиолетовым светом. Высокотемпературные пики не только уменьшаются по интенсивности, хотя и не так быстро, но еще и сдвигаются в сторону высоких температур. Данные сведены в табл. 3.

Таблица 3

Положение пиков высвечивания после облучения природных кристаллов фенакита рентгеновскими лучами (X) и ультрафиолетовым (УФ) светом.
Скорость нагревания 0,85° C/сек

Кривая	Продолжительность облучения, мин		Положение разрешенных пиков			
	X	УФ	1	2	3	4
a	40	...	77	187	320	352
b	40	15	...	214	324	354
...	40	30	...	217	328	350
c	40	40	...	217	330	352
d	40	85	...	224	...	360
e	...	40	...	242	...	369

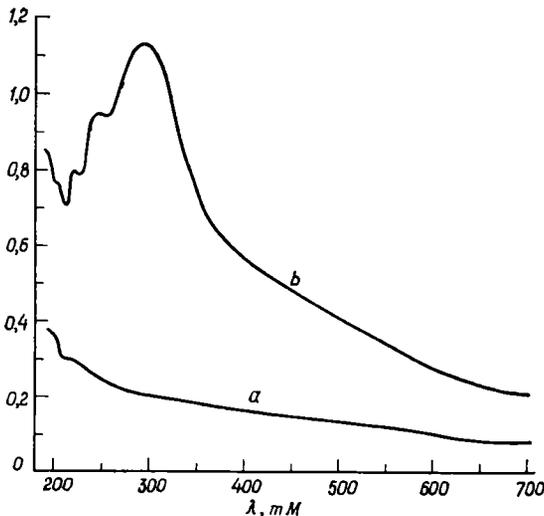
Результаты показывают, что при ультрафиолетовом облучении наиболее эффективно заполняются «глубокие» ловушки за счет мелких. Сдвиг пиков высвечивания в сторону высоких температур может указывать на сложную природу высокотемпературных ловушек.

Были сделаны попытки повторного возбуждения кристаллов ультрафиолетовым светом по стандартной методике. При этом обнаружилось заметное уменьшение интенсивности высокотемпературных пиков высвечивания в кристаллах, облученных рентгеновскими лучами при нагревании их до 250° C. Очевидно, тут сыграли роль низко- и среднетемпературные ловушки, которые заполнялись на этот раз за счет высокотемпературных ловушек.

Здесь следует напомнить, что сигналы ЭПР, обусловленные радикалом PO_3^- , исчезающие при нагревании образца выше 200° C, появляются вновь после повторного облучения ультрафиолетовым светом.

6. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Исследовалась область от 200 до 700 нм. В необлученных кристаллах N-фенакита обнаружено слабое поглощение справа от края поглощения, который начинается при 200 нм (фиг. 6, кривая a).



После облучения рентгеновскими лучами появляется интенсивный пик поглощения при 292 нм (кривая b). Его длинноволновая сторона распространяется на всю видимую область. На коротковолновой стороне этого пика появляются три хорошо раз-

Ф и г. 6. Оптическое поглощение природного кристалла фенакита при комнатной температуре.

a — до и b — после рентгеновского облучения.

решенные более узкие полосы при 242, 220 и 202 нм. Главный пик под действием ультрафиолетового облучения ослабляется гораздо сильнее, чем

дополнительные. Пики поглощения полностью исчезают при обычном прогревании образцов при 400°C в течение 10 мин.

Эти результаты теперь следует сравнить с исследованиями Люем [13] изоморфного фенакиту Zn_2SiO_4 . В необлученном Zn_2SiO_4 наблюдается два пика поглощения, один при 260 нм, другой в области 195—217 нм. Никаких похожих пиков в наших исследованиях не обнаружено. Возможно, что поглощение в Zn_2SiO_4 обусловлено примесями, также ответственными за низкое оптическое качество исследовавшихся образцов.

Центры, ответственные за поглощение света облученными силикатами, окончательно не идентифицированы. Задача эта, без сомнения, сложная. Тем не менее существует общепринятая точка зрения, что поглощение облученного рентгеновскими лучами плавленного кварца при 220—330 и 540 нм связано с радикалами решетки SiO_4^{4-} . Считают, что в кварце полоса при 220 нм обусловлена электроном, захваченным на кислородную вакансию.

7. КОРРЕЛЯЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ С ДАННЫМИ ПО ЭПР

Наша задача — установить связь результатов, полученных ранее с данными по ЭПР, приведенными в [1]. Прежде всего кратко изложим дальнейшие эксперименты, включающие исследования методом ЭПР.

А. Корреляция данных ЭПР с содержанием фосфора

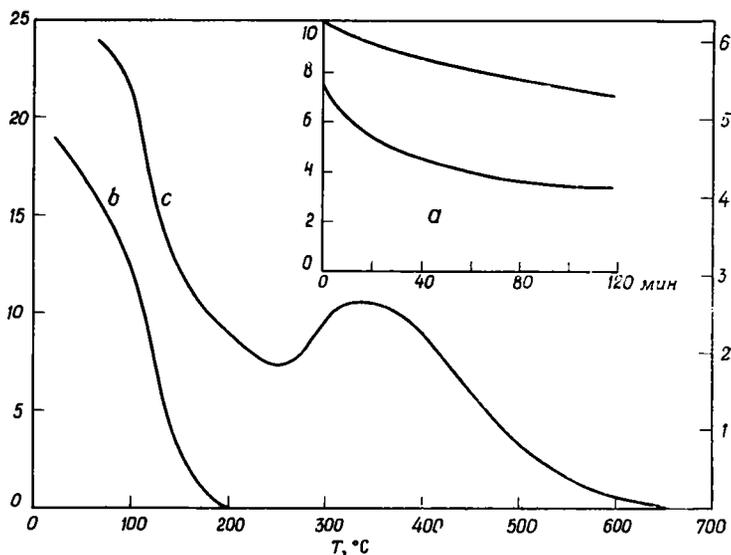
Из табл. 1 в [1] видно, что, за исключением Mo и Cl, *N*- и *S*-фенакиты содержат сравнимые концентрации различных примесей, в том числе и P.

В противоположность этому в *SP*-фенакитах концентрация P на два порядка выше. Точно так же интенсивности сигналов ЭПР (сателлитных и центральных линий) в этих кристаллах возросли в четыре раза.

Еще одна корреляция спектров с содержанием P получена для порошков Be_2SiO_4 . Облученные рентгеновскими лучами образцы дают лишь один спектр, обусловленный SiO_4^{3-} радикалом (т. е. центральные линии). При исследованиях порошков Be_2SiO_4 : P обнаружен дополнительный спектр, обусловленный PO_3^- .

Б. Обесцвечивание, вызываемое нагреванием и облучением ультрафиолетовым светом

Эти процедуры оказывают заметное влияние на спектр ЭПР, и особенно на связанный с радикалом PO_3^- . «Центральная» линия также несколько уменьшается. На фиг. 7 представлено изменение спектров ЭПР в зависимости от температуры и дозы ультрафиолетового облучения. Мы подчеркиваем, что ультрафиолетовое облучение независимо от дозы никогда не может полностью подавить «сателлиты», в то время как при нагревании это происходит сразу же при достижении температуры 200°C . Центральные линии, однако, дают гораздо более сложную картину. После обесцвечивания образца, вызванного нагреванием или облучением ультрафиолетовым светом, вначале кажется, что изменение интенсивности этих линий подчиняется тому же закону, какому следует изменение интенсивностей сателлитов. Затем при 200°C и более высоких температурах термическое обесцвечивание вызывает заметное увеличение интенсивности сигналов, а далее интенсивность медленно падает вплоть до 700°C (максимальной температуры в наших исследованиях), хотя и при этой температуре сигналы можно обнаружить.



Фиг. 7.

a — эффекты обесцвечивания в результате ультрафиолетового облучения. Верхняя кривая относится к «центральной» линии, нижняя к «спутным»; *b* — интенсивность «спутных» линий в зависимости от температуры обесцвечивания; *c* — интенсивность «центральных» линий в зависимости от температуры обесцвечивания.

В. Корреляции с облучением ультрафиолетовым светом

Облучение ультрафиолетовым светом (без предварительного облучения рентгеновскими лучами) вызывает появление спектра, обусловленного радикалами PO_3^- , так же как и спектра радикалов SiO_4^{3-} , причем первый из них очень слабый. Результат этот очень схож с результатами, появляющимися после обесцвечивания, вызываемого нагреванием и облучением ультрафиолетовым светом.

Г. Люминесценция и спутные резонансные сигналы

Необходимо выяснить, связаны ли спутные резонансные линии с радикалами PO_3^- . Поэтому мы обсудим влияние концентрации *P* на люминесценцию. Исследование люминесценции [14] в изоморфном фенаките Zn_2SiO_4 выявило пик при 520 нм. Добавление *P* вызвало появление двойного пика при 610 нм, интенсивность которого была пропорциональна концентрации *P*. Таким образом, действие *P* на кристалл отличается от того, какое оказывает химически сходный с ним *As* [15], влияющий только на концентрацию электронных ловушек [16, 17]. Это наблюдение совпадает с нашим. Мы связываем широкий пик люминесценции при 500 нм, наблюдаемый в *SP*-фенаките, с примесью *P*. Более того, это, очевидно, будет соответствовать нашей модели, включающей PO_3^- -радикал. Таким образом, вероятнее всего, что центр PO_3^- действует как центр люминесценции, а не как ловушка электронов.

Также отмечено, что выход люминесценции (стимулированной нагреванием и рентгеновскими лучами) в *SP*-фенакитах меньше, т. е. в *SP*-образцах возможно концентрационное тушение. В таком случае нет противоречия между этими наблюдениями и тем фактом, что интенсивность сигналов ЭПР, связанных с *P*, растет с увеличением его концентрации.

Еще один момент. Нагревание *SP*-фенакитов до температур выше 200° С приводит к исчезновению лишь тех сигналов ЭПР, которые связаны с ради-

калом PO_3^- . После такой процедуры, однако, в этих образцах не наблюдается термо- или стимулированная люминесценция при дальнейшем нагревании. Причина такого поведения, без сомнения, заключается в комбинированном действии молибденовых загрязнений и концентрационного тушения люминесценции фосфором. Таким образом, мы нашли объяснение того факта, что сигналы ЭПР, связанные с SiO_4^- -радикалом, наблюдаются даже в тех случаях, когда кристаллы не люминесцируют.

Д. Люминесценция и «центральные» резонансные сигналы

Широко распространено мнение, что голубая люминесценция, присущая многим силикатам, связана с группой SiO_4^{4-} . Утверждают также, что в этом процессе доминирующую роль играет кислород. В модели, объясняющей эти полосы, люминесценция связывается с переходом электрона с атома кислорода на атом кремния. Возникающая в результате этого процесса дырка резонирует между четырьмя кислородами. Установлено [3], что именно в фенаките важную роль для люминесценции порошков Be_2SiO_4 в области 310 нм играет Be.

При объяснении поведения «центральных» линий спектра ЭПР в работе [1] предполагалось, что центр, ответственный за эти сигналы, должен также отвечать и за пик люминесценции при 390 нм. Этот пик растет с повышением температуры и достигает максимума примерно при 250° С. Точно так же центральные линии спектра ЭПР явно зависят от температуры в этой области (фиг. 7, кривая *b*).

Е. Сравнение с другими кристаллами

Ультрафиолетовое облучение и в фенаките, и в кварце не вызывает появления новых полос поглощения, однако оно приводит к возникновению термолюминесценции (фиг. 2, кривая *b* и фиг. 5, кривая *a*). В противоположность этому рентгеновское облучение создает новые центры в обоих кристаллах.

Повторное возбуждение фенакита и кварца ультрафиолетовым светом дает качественно сходные результаты [18—20]. В обоих веществах низкотемпературные пики появляются за счет высокотемпературных. Это связано с переходом электронов с глубоких ловушек на мелкие. Следует также иметь в виду возможность, что заполняющие электроны могут прийти с более глубоких ловушек, которые в наших экспериментах не были обнаружены.

Леверенц [21] наблюдал излучение в области 310 нм, которое сопровождало бомбардировку порошка Be_2SiO_4 катодными лучами. Мы такого излучения не обнаружили. Возможной причиной этого может быть сильное вторичное поглощение люминесценции в монокристаллах, так как облучение рентгеновскими лучами вызывает образование центров, обладающих сильным поглощением в этой области. Мы имеем в виду, конечно, полосу поглощения с максимумом при 230 нм.

8. ВЫВОДЫ

Изучены термолюминесценция, оптическое поглощение, вторичное возбуждение ультрафиолетовым светом и его влияние на спектры ЭПР для монокристаллов фенакита. Исследовались природные (*N*-) и синтетические (*S*-) фенакиты.

Особое внимание было обращено на активированный фосфором (*SP*-) фенакит по двум причинам: 1) примеси фосфора имеются в заметных количествах в *N*-фенаките, 2) «сателлитные» сигналы ЭПР всегда наблюдаются в кристаллах фенакита (независимо от их природы), облученных рентгеновскими лучами или ультрафиолетовым светом. В работе [1] эти сигналы связываются с PO_3^- -радикалами.

Другой спектр ЭПР, называемый «центральным», также всегда присутствует в облученных фенакитах. Этот спектр каким-то образом связан с «сателлитным» спектром. Независимо от природы этой связи эти линии были отнесены в работе [1] к радикалу SiO_4^{3-} .

Были приведены аргументы в пользу того факта, что голубая люминесценция, характерная для многих силикатов и связанная в фенаките с пиком при 390 нм при 250° С (фиг. 1), может быть обусловлена SiO_4^{3-} . Этот парамагнитный радикал, ответственный за «центральные» резонансные линии в фенаките, действует как центр люминесценции (а не как ловушка дырок). Фенакиты, активированные фосфором, люминесцируют иначе, чем *N*- и *S*-фенакиты.

Термолюминесценция оказалась сложной (фиг. 2, 3) для всех фенакитов, облученных рентгеновскими лучами и ультрафиолетовым светом. Во всех синтетических образцах наблюдалось сильное тушение. Оно коррелируется с большими концентрациями Мо в этих кристаллах. Два низкотемпературных пика высвечивания (из исследованных нами) сопровождалась термо-током (фиг. 4).

Изучено действие ультрафиолетового облучения. Ультрафиолетовое облучение приводит к полному исчезновению низкотемпературных пиков термолюминесценции и к ослаблению высокотемпературных.

Оно также способствует уменьшению всех сигналов ЭПР: тех, которые обусловлены радикалом PO_3^- , очень сильно, а тех, что связаны с радикалом SiO_4^{3-} , слабее (фиг. 7, кривая *a*). Низкотемпературные пики могут быть вторично возбуждены ультрафиолетовым облучением за счет высокотемпературных пиков. В то же время этот процесс вызывает и вторичное появление сигналов ЭПР, связанных с радикалом PO_3^- , которые были уничтожены предшествующим нагреванием. Роль этих центров в люминесценции фенакита окончательно не выяснена, хотя есть вероятность, что они являются центрами люминесценции. Была выполнена серия дополнительных измерений для установления связи между этим центром и примесью фосфора. Результаты оказались положительными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lozykowski H., Wilson R. G., Holuj F., J. Chem. Phys., 50, 2309, 1969.
2. Garlick G. F. J., Luminescent Materials, Oxford University Press, London, 1949.
3. Leverenz H. W., An Introduction to Luminescence of Solids, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.
4. Ballmann A. A., Law R. A., J. Ceram. Soc., 48, 130, 1965.
5. Chase A. B., Osmer J. A., J. Electrochem. Soc., 113, 198, 1966.
6. Przibram K., Irradiation, Colours and Luminescence, Pergamon Press, Inc., London, 1956.
7. Bube R. H., Larach S., J. Chem. Phys., 21, 5, 1953.
8. Braunlich P., Reiber K., Scharmann A., Z. F. Phys., 183, 431, 1965.
9. Herman R. C., Hofstadter, Phys. Rev., 57, 936, 1940.
10. Herman R. C., Meyer C. F., J. Appl. Phys., 17, 743, 1946.
11. Wijngaarden A., van, Bradley D. J., Finney N. M. A., Can. J. Phys., 43, 2180, 1965.
12. Френкель Д., Техн. физ., 5, 685, 1938.
13. Lui C. K., J. Opt. Soc. Am., 35, 492, 1945.
14. Mitchell E. W. J., Paige E. G. S., Phil. Mag., 1, 1085, 1956.
15. Bull C., Garlick G. F. J., J. Electrochem. Soc., 98, 371, 1951.
16. Froelich H. C., Fonda G. R., J. Chem. Phys., 46, 1, 1942.
17. Zalm P., Klasens H. A., Philips Res. Repts., 8, 386, 1953.
18. Schulman J. H., J. Appl. Phys., 17, 902, 1946.
19. Medlin W. L., J. Chem. Phys., 38, 1132, 1963.
20. Schlesinger M., J. Phys. Chem. Solids, 26, 1761, 1965.
21. Leverenz H. W., R. C. A. Rev., 5, 131, 1940.

Исследование фотохромных содалитов методом электронного спинового резонанса¹

У. Ходжсон, Дж. Бринен, Е. Уильямс

ВВЕДЕНИЕ

Содалит — алюмосиликат, в идеале представляемый формулой $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Для него характерен каркас из чередующихся кремниевых и алюминиевых тетраэдров, соединенных между собой вершинами, в которых находится кислород (фиг. 4). В структуре имеется ряд полостей, где в определенных позициях располагаются ионы натрия и хлора. Под действием ультрафиолетового облучения одна из разновидностей природных содалитов (гакманит) и некоторые синтетические активированные содалиты обнаруживают обратимый фотохромизм: глубокую лиловую окраску, исчезающую при облучении видимым светом. Ранние наблюдения фотохромизма в природных и синтетических содалитах представлены в литературе [1, 2]. В данной работе приведены результаты изучения спектров ЭПР и оптического поглощения для идентификации окрашенных центров, ответственных за фотохромизм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление синтетических содалитов

Приготовление образцов синтетических содалитов производилось путем: 1) реакции в твердых телах (спекание при 700—1050° С смеси из требуемых количеств компонентов); 2) взаимодействия (при 20—200° С) H_2S или SO_2 с молекулярным ситом, полученным из цеолита X; 3) гидротермального синтеза.

В образцах, полученных спеканием, было трудно контролировать содержание и отношение серы и хлора, а также общую стехиометрию и посторонние примеси.

Наиболее предпочтительным оказался гидротермальный синтез (закрытая система) ввиду его относительной простоты и легкости контроля. Поскольку реакция проходила в закрытой системе, вводимые материалы могли быть газообразными, жидкими или твердыми. В этом случае небольшие ошибки в количествах взятых для реакции материалов не обязательно сказываются на конечном продукте. При гидротермальном синтезе необходимые количества исходных материалов, рассчитанные на основе фазовых правил, смешивались с водой. Сера добавлялась в виде сульфата натрия, тиосульфата, сульфида и т. д. Шихта (на 25—70% состоящая из компонентов в твердом состоянии) помещалась в автоклав и прогревалась в течение 12—72 час при температуре 250—450° С. Отфильтрованный продукт промывался и высушивался. Структура содалита проверялась с помощью рентгена [4]. Подходящие образцы анализировались на содержания SiO_2 , Al_2O_3 , S, Cl и иногда Na_2O . Последним этапом в приготовлении фотохромных образцов

¹ W. G. Hodgson, J. S. Brinen, E. F. Williams, Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites, J. Chem. Phys., 47, 3719—3723, 1967.

был процесс сенсбилизации, в результате которого приобретался фотохромизм. Процесс сводился к прогреванию образца в атмосфере инертных газов или водорода (600—1050° С).

Для обеспечения максимальной окраски некоторые детали процесса сенсбилизации менялись в зависимости от состава образца и способа его приготовления.

Чувствительность к различным длинам волн (спектр активации) измерялась по изменению оптической плотности излучения при 530 нм в зависимости от возбуждающей длины волны (от ксенонового источника). Для контроля были проведены измерения отражения от уплотненных брикетов до и после активации. Для экспериментов, проводимых вне резонатора ЭПР-спектрометра, использовалась [4] озоновая лампа (2537 Å — 100 *мет*, 1849 Å — менее 1 *мет*) или ртутная лампа АН-3 (эффективная длина волны 3650 Å). Для обесцвечивания применялась вольфрамовая микроскопная лампа 100 *вт*. Все лампы часто проверялись, а расстояние от источника излучения до объекта во всех измерениях поддерживалось постоянным.

Электронный спиновый резонанс

Спектры электронного спинового резонанса измерялись на спектрометре V4502 фирмы «Вариан» с 9-дюймовым магнитом. Для возбуждения фотохромизма в резонансной полости спектрометра использовалась РЕК 200 *вт* ртутная дуговая лампа с соответствующими кварцевыми линзами и фильтрами. Обесцвечивание достигалось путем пропускания света от вольфрамовой лампы типа Westinghouse CPR-A 6V через ту же систему линз. Для комбинированных ЭПР- и оптических измерений использовался вариановский оптический проходной резонатор. Одновременные измерения оптической плотности и спектров ЭПР проводились на содалитах, облучаемых в резонаторе ЭПР-спектрометра ультрафиолетовыми лучами и светом вольфрамовой лампы. Оптические спектры регистрировались на однолучевом спектрометре Перкин-Элмера модели 12С, модифицированном для использования его в области видимого света.

Люминесценция

Спектры люминесценции измерялись на спектрометре Перкин-Элмера, модифицированном для этих целей [5]. Для возбуждения люминесценции использовались пучки света с малой апертурой; для выделения монохроматического излучения применялся ультрафиолетовый монохроматор фирмы «Бауш и Ломб» с дифракционной решеткой 2700 *штп/мм*. Источником света служила ртутная лампа типа Osram НВ 200 *вт*.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Общие фотохромные свойства

Окрашивание может быть вызвано облучением ультрафиолетовым светом с длиной волны 230—390 нм. Длина волны, оказывающаяся наиболее эффективной в окрашивании образца, меняется от образца к образцу в зависимости от его состава и способа приготовления. Было найдено, что гидротермальные образцы наиболее чувствительны к свету с длиной волны порядка 310 нм в противоположность образцам, полученным спеканием, которые оказываются наиболее чувствительными к свету с длиной волны 254 нм. Слабо окрашенные образцы кажутся розовыми, а у наиболее окрашенных глубокая лиловая окраска. Поглощение, ответственное за этот цвет, пред-

ставляет собой элементарный широкий пик с центром при 530 нм, как это было определено по спектрам отражения от уплотненных брикетов и спектрам поглощения, даваемым пластинками содалита в пластике, которые были прозрачными вследствие соответствующего подбора показателей преломления содалита и пластика. Точное положение пика несколько менялось в зависимости от особенностей состава и способа приготовления образца. Медведь [2] и Кирк [6] наблюдали аналогичную широкую полосу с центром около 530 нм в окрашенных образцах гакманита и некоторых синтетических содалитов.

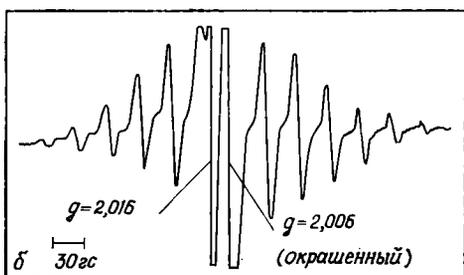
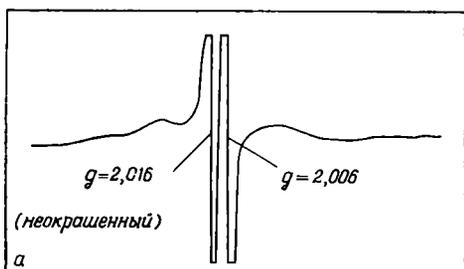
В соответствии с наблюдениями Кирка [1] мы нашли, что необходимым ингредиентом, обеспечивающим обратимый фотохромизм, является сера. Было обнаружено, что все образцы, полученные нами гидротермальным способом, содержат менее чем стехиометрическое количество хлора, задаваемое идеальной формулой содалита. Главным фактором, влияющим на многие фотохромные свойства, оказывается количество присутствующей серы. Например, свет с длиной волны 254 нм одинаково эффективен в окрашивании двух сходных образцов, различающихся только содержанием серы (0,014 и 0,17% серы), но свет с длиной волны 365 нм гораздо менее эффективен в окрашивании образца с низким содержанием серы. С увеличением содержания серы до 0,6% и выше процессы окрашивания и обесцвечивания проходят более медленно.

Скорость фотохромного процесса не имеет простой прямой связи с окончательной интенсивностью окраски. Типичные времена приобретения максимальной окраски наиболее быстро реагирующими системами из синтезированных нами менялись от нескольких секунд до минуты. В общем случае системы, быстро приобретающие окраску, могут также быстро и обесцвечиваться. Влияние температуры специально не изучалось, хотя было замечено, что окрашивание и обесцвечивание при -196°C могут происходить с такой же скоростью, как и при комнатной температуре.

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС

Все фотохромные образцы, облучаемые ультрафиолетовым светом, дают спектр ЭПР, состоящий из 13 отдельных линий, и интенсивность этого спектра хорошо коррелируется с окраской. На фиг. 1, а представлен спектр ЭПР неокрашенного синтетического образца содалита, содержащего 6,0 вес.% хлора (согласно идеальной формуле содержание хлора должно составлять 7,3%) и 0,60% серы. На фиг. 1, б представлен спектр ЭПР, даваемый образцом после приобретения окраски под действием облучения ультрафиолетовым светом в резонаторе с помощью ртутной дуговой лампы РЕК 200 *вт*. Чтобы минимизировать обесцвечивание, видимая и инфракрасная части облучающего света обрезались в результате пропускания света через 3-мм 9863 фильтр Корнинга и 5-см слой водного раствора, содержащего сульфаты никеля и кобальта. Образец содалита, использованный для получения спектра, представленного на фиг. 1, был впрессован в пластиковую матрицу, показатель преломления которой подобран таким образом, что вся система представляла собой прозрачную пластинку. Все линии спектра находились на одинаковом расстоянии одна от другой, равно $30,6 \pm 0,2$ гс с центром при $g = 2,002 \pm 0,001$. На линии 6 и 7 накладывались другие линии с $g = 2,006$ и $g = 2,016$. Этот же спектр, состоящий из многих линий, наблюдался в окрашенных порошковых фотохромных содалитах. Было найдено, что на фотохромизм не влияет кислород, поскольку образцы, полученные при откачке, оказываются идентичными образцам, полученным в воздухе. Спектр, состоящий из 13 линий, относительно легко насыщается микроволновой мощностью в противоположность всем другим сигналам ЭПР, наблюдаемым в этих материалах. Корреляция между фотохромизмом и спек-

тром из 13 линий была установлена в экспериментах, в которых спектры ЭПР и оптическое поглощение измерялись одновременно, когда прозрачная пластинка из содалита в пластике облучалась ультрафиолетовым светом в вариновском оптическом проходном резонаторе. На фиг. 2 показана корреляция между сигналом ЭПР и оптической плотностью в максимуме полосы.



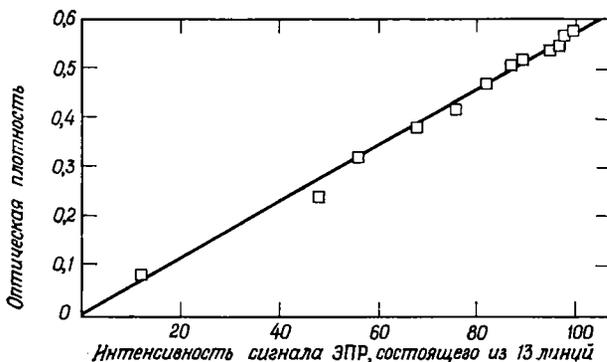
Количественные оценки, заключающиеся в измерении интенсивности спектра, состоящего из 13 линий, приводят к значению $6 \cdot 10^{19}$ спин/моль для наиболее сильно окрашенных образцов.

Помимо спектра из 13 линий, которые нам предстоит рассмотреть, во

Ф и г. 1. Кривые, представляющие собой производную сигнала ЭПР для (а) неокрашенного активированного серой синтетического содалита, впresoванного в прозрачную пластиковую пленку, (б) после окрашивания, вызванного ультрафиолетовым облучением (условия выбраны так, чтобы отчетливо были видны внешние линии спектра, вследствие насыщения возможно некоторое искажение спектра).

всех образцах наблюдаются некоторые другие сигналы, не имеющие, по-видимому, никакого отношения к механизму фотохромизма. В образцах природного гакманита и некоторых наших синтетических содалитов также обнаруживается спектр, состоящий из шести отдельных линий, который не меняется

Ф и г. 2. Сопоставление оптической плотности при 530 нм и интенсивности спектра ЭПР, состоящего из 13 линий, для синтетических активированных серой образцов содалита в пластиковой пленке.

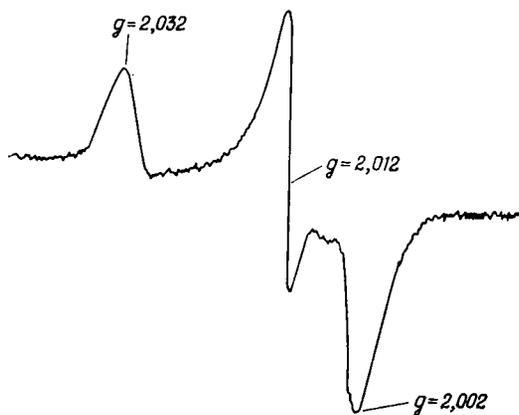


при облучении. С достаточным основанием мы отнесли этот спектр к двухвалентному марганцу, присутствующему в качестве примеси. Во многих образцах также наблюдалась линия с $g = 2,16$; интенсивность ее возрастает с продолжительностью облучения. Линия эта совершенно необратима, а поэтому и была отнесена нами к дефектам, возникающим под действием ультрафиолетового облучения. Значение g -фактора хорошо объясняется, если дефектом предположить ион металла переходной группы.

Во всех приготовленных нами образцах на стадии, предшествующей окрашиванию, имеются очень узкие линии с $g = 2,016$ (ширина линии 7 Гс) и $g = 2,006$ (ширина линии 7,2 Гс), но ни абсолютные или относительные

интенсивности их, ни изменения, вносимые в спектры ультрафиолетовым облучением, не могут быть скоррелированы с фотохромизмом.

Интенсивность линии с $g = 2,016$ не может быть связана с составом образца или способом его приготовления. При -196°C сигнал, соответствующий $g = 2,016$ при комнатной температуре, обнаруживает признаки структуры, связанной с анизотропией g -тензора. На фиг. 3 представлен спектр образца при -196°C , в котором сигнал с $g = 2,006$ относительно слаб. Тогда можно представить, что наблюдаемый спектр обусловлен центром с фиксированной ориентацией и главными значениями g -тензора, равными 2,002; 2,012 и 2,032 [7]. Отсутствие структуры спектра при комнатной температуре объясняется вращением центра. Облучение ультрафиолетовым светом часто приводит к уменьшению интенсивности сигнала этого центра как в фотохромных, так и в нефотохромных образцах. Обычно наблюдается быстрый спад (в течение нескольких секунд) до 10% перво-



Ф и г. 3. Производная спектра ЭПР для неокрашенного синтетического содалита при -196°C . В этом образце интенсивность линии с $g = 2,006$ пренебрежимо мала.

начальной величины сигнала при включении облучения, а затем наступает такое медленное затухание, что сигнал еще может наблюдаться спустя один час. С прекращением ультрафиолетового облучения сначала наблюдается быстрое увеличение интенсивности сигнала, который затем медленно растет, иногда в течение многих часов, прежде чем достигнет первоначальной величины. Уменьшение этого сигнала в некоторых фотохромных образцах было очень мало или даже не поддавалось наблюдению. Ни интенсивность первоначального сигнала, ни степень затухания его не могут быть связаны с потенциальным фотохромизмом или степенью возбуждения окраски, а скорость изменения сигнала вообще не коррелируется со скоростью фотохромных изменений.

Линия с $g = 2,006$ присутствовала во всех исследованных нами образцах синтетических содалитов. Абсолютная интенсивность и интенсивность по отношению к линии с $g = 2,016$ менялись очень сильно. В некоторых образцах она уменьшалась под действием ультрафиолетового облучения и медленно возвращалась к своей первоначальной интенсивности в темноте по закону, подобному закону изменения интенсивности линии с $g = 2,016$, но не в точности совпадающему с ним. Ни одно из свойств центра, обуславливающего эту линию, не может быть связано с фотохромизмом. При -196°C сигнал все еще представляет собой синглетную линию.

Измерения люминесценции

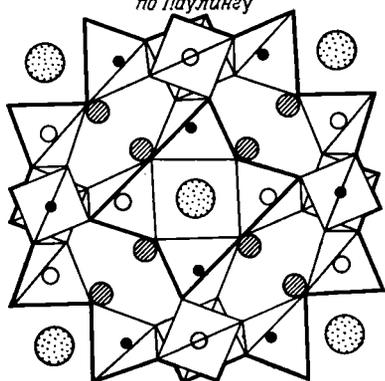
Многие наши синтетические образцы, содержащие серу, дают оранжевую люминесценцию, которая при комнатной температуре представляет собой широкую полосу излучения с $\lambda_{\max} = 15\,900\text{ см}^{-1}$ и признаками структуры. При -196°C это ряд максимумов с расстоянием между ними в 600 см^{-1} . Как раз такое излучение наблюдалось Кирком [1] в синтетических содалитах и недавно Шульманом и Кирком [8] было приписано центру S_2^- . Хотя боль-

шинство из наших синтетических содалитов обнаруживает такую люминесценцию, она прямо не связана с фотохромизмом, хотя между этими двумя свойствами и имеется интересная взаимосвязь. Окисление фотохромных образцов заметно уменьшает фотохромную активность и усиливает люминесценцию. Восстановление (как в последнем этапе приготовления наших образцов) увеличивает фотохромную активность и ослабляет люминесценцию. Процессы окисления и восстановления обратимы.

ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация центра, ответственного за спектр, состоящий из 13 линий, представляется наиболее важным этапом в понимании фотохромного процесса в содалите. Структура этой линии, очевидно, обусловлена сверхтонкими взаимодействиями с атомами, имеющими ядерный спин. Наиболее естественно предположить, что ими являются

Структура содалита в проекции на (001) по Паулингу



Рассч.
 $O-Na = 2,36 \text{ \AA}$
 $Cl-Na = 2,70 \text{ \AA}$
 $a_0 = 8,87 \text{ \AA}$

^{23}Na (естественная распространенность 100%, $I = 3/2$) или ^{27}Al (естественная распространенность 100%, $I = 5/2$). Не исключено, что взаимодействие с хлором ^{35}Cl (естественная распространенность 75%, $I = 3/2$) и ^{37}Cl (естественная распространенность 25%, $I = 3/2$) может привести к наблюдаемому спектру вследствие различий между магнитными моментами двух изотопов. Взаимодействие с двумя эквивалентными ядрами ^{27}Al должно давать спектр из 11 линий, в то время как отчетливо наблюдаются 13; три эквивалентных ядра ^{27}Al должны давать четное число линий, а четыре — 21 линию, соотношение интенсивностей которых должно

Ф и г. 4. Структура содалита (по Паулингу).

сильно отличаться от наблюдаемых. Взаимодействие с четырьмя эквивалентными ядрами ^{23}Na должно приводить к спектру из 13 линий, интенсивности которых удовлетворяют соотношению 1 : 4 : 10 : 20 : 31 : 40 : 44 : 40 : 31 : 20 : 10 : 4 : 1, в хорошем соответствии с наблюдаемым соотношением для типичного образца (0,8 : 4,1 : 9,5 : 20 : 31 : ? : ? : 38 : 31 : 21 : 12 : 3,3 : 0,4) на линии 6 и 7 накладываются линии с g , равным 2,016 и 2,006. Таким образом, мы отнесли спектр, состоящий из 13 линий, к парамагнитному центру, у которого неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя эквивалентными ядрами ^{23}Na .

Структура содалита представлена на фиг. 4; центральный атом хлора здесь занимает такое положение в решетке, что находится на равных расстояниях от четырех атомов натрия. Мы предположили, что центр, ответственный за спектр, состоящий из 13 линий, представляет собой электрон, захваченный вакансией хлора, а структура спектра обусловлена сверхтонким взаимодействием с четырьмя ближайшими эквивалентными атомами натрия. Касаи [9] предположил, что такой же центр появляется в бледно-розовых Na — Y-цеолитах после рентгеновского облучения в вакууме. Основой для его предположений послужил плохо разрешенный многокомпонентный спектр, который, как предполагал Касаи, содержал требуемые 13 линий. Гораздо лучше разрешенный спектр был получен недавно Рабо и др. [10].

Интересно отметить, что сигнал от Na—Y-цеолита так легко насыщался, что мог наблюдаться только при дисперсных модах, и что сигнал, так же как и розовая окраска, исчезал под действием кислорода. Сигнал от фотохромного содалита чрезвычайно легко насыщается, но, как показано на фиг. 1, можно получить хорошо разрешенный спектр при умеренных уровнях мощности. На центры в содалите окисляющая обстановка не влияет.

Стамирес и Туркевич [11] обнаружили также розовую окраску в Na — Y-цеолитах, облученных рентгеновскими лучами в вакууме, но не сообщили о наблюдении интересующего нас сигнала, очевидно, из-за других, более интенсивных сигналов и ввиду затруднений, связанных с легкостью насыщения. Na — Y-цеолит имеет структуру, очень сходную с содалитовой, но может иметь пустоты в тех позициях, где у содалита находятся ионы хлора. Центры, ответственные за окраску в Na — Y-цеолите и в синтетических содалитах, неидентичны, как об этом можно судить по различиям в значениях g -факторов и констант сверхтонкой связи A . Облученным Na — Y-цеолитам соответствуют $g = 1,999$ и $A = 32,2$ *гс*, а окрашенным содалитам — $g = 2,002$ и $A = 30,6$ *гс*. Из низкого значения g в облученном Na — Y-цеолите следует, что электронная плотность концентрируется на окрашенном центре, приводя к отрицательному сдвигу g -фактора, в то время как в окрашенном содалите электронная плотность более делокализована, обуславливая тем самым значение g -фактора, близкое к значению для свободного электрона. В окрашенном содалите делокализация должна происходить таким образом, чтобы электронная плотность уменьшалась на окрашенном центре и четырех окружающих ионах натрия, обуславливая тем самым меньшее значение константы A . Это довольно удивительно, если принять во внимание больший отрицательный заряд решетки содалита (отношение Al : Si равно 1 : 1 по сравнению с 1 : 2,43 в Na — Y-цеолите). Следует, однако, вспомнить, что центр в содалите находится в одинаковом соотношении с другим центром, с которым электрон может быть связан обменным взаимодействием, и которое в свою очередь может привести к уменьшению электронной плотности на рассматриваемом центре.

Мы пришли к выводу, что центры, ответственные за многокомпонентные спектры в облученном Na — Y-цеолите и окрашенном содалите, идентичны, и мы полагаем, что это как раз тот центр, который обуславливает поглощение, связанное с окраской.

Далее мы должны рассмотреть условия, необходимые для того, чтобы фотохромизм в содалите был обратимым. Для этого должны существовать другие центры, которые являются источником электронов, захватываемых вакансией хлора при ультрафиолетовом облучении, и к которым электроны возвращаются под действием видимого света. Все фотохромные содалиты должны содержать серу, а о присутствии серы можно судить по люминесценции, обусловленной центром S_2^- . Зависимость свойств содалитов от процессов окисления и восстановления дает важные сведения о форме вхождения серы в эти материалы. Как и следовало ожидать, процессы окисления и восстановления не влияют на содержание хлора в содалитах (это было подтверждено анализами образцов), поэтому мы заключили, что эти процессы должны оказывать влияние на центр, который отдает электроны, захватываемые вакансией хлора. S_2^- — центр в фотохромно неактивных материалах, полученных окислением активных материалов, поэтому мы предположили, что S_2^- является восстановленным центром в фотохромно активных материалах. Дважды заряженный центр привлекает тем, что для его компенсации необходимы два иона хлора; при этом по крайней мере одна из позиций хлора должна оставаться вакантной. Наша модель обратимого фотохромизма включает, таким образом, переход электрона под действием ультрафиолетового облучения от S_2^- к вакансии хлора; в этом новом состоянии электрон становится ответственным за окраску. Обесцвечивание образца видимым

светом заключается в удалении электрона с вакансии хлора и восстановлении центра S_2^- . Вполне вероятно также модель, включающая S_2^- и S^- , но мы выбрали ту, которая также объясняет и люминесценцию, связанную с центром S_2^- .

Центр S_2^- содержит неспаренный электрон, но не может наблюдаться в наших экспериментах по ЭПР ввиду очень большой анизотропии g -тензора [22]. Нужную информацию можно получить лишь на монокристаллах при температуре жидкого гелия. Для определения концентрации S_2^- невозможно использовать результаты измерения люминесценции, так как облучение, применяемое для возбуждения люминесценции, также и уменьшает ее — обычно небольшое уменьшение сопровождается гораздо более медленным уменьшением при освещении. Это может быть обусловлено другим механизмом взаимодействия S_2^- с ультрафиолетовым облучением или поглощением света окрашенными центрами. Другие процессы с участием S_2^- , не связанные с фотохромизмом, могут легко замаскировать изменения, обусловленные фотохромизмом.

Идентификация линий с $g = 2,016$ и $g = 2,006$ в содалите представляется гораздо менее существенной проблемой ввиду отсутствия корреляции с фотохромизмом. Разумнее всего приписать линию с $g = 2,016$ другому серусодержащему центру. В настоящее время имеются сведения о наблюдении радикалов, содержащих серу [13, 14], у которых переход от обычного спектра из одной линии к спектру, измененному за счет анизотропии g -тензора, происходит за счет изменения температуры или структуры. Конечно, не следует ожидать, что в решетке содалита можно будет обнаружить эффекты, обусловленные взаимным усреднением. Значения g -факторов при комнатной температуре и при -196°C имеют ожидаемый положительный сдвиг от значения g -фактора для свободного электрона. Величина положительного сдвига не такая большая, какая часто наблюдается для радикалов типа $R - S$ [13, 15], но интересно отметить, что такие значения были найдены для парамагнитных центров в облученных γ -лучами двусернистых алкилах для сигналов, отнесенных к заряженным центрам, содержащим серу [16]. Центр, обуславливающий линию с $g = 2,006$, идентифицировать еще труднее из-за отсутствия отличительных особенностей. Поскольку не наблюдается сверхтонких расщеплений, вероятнее всего, что эта линия связана с дефектом на кислороде.

ВЫВОДЫ

Идентифицирован окрашенный центр в фотохромном содалите. Показано, что им является электрон, захваченный вакансией хлора и взаимодействующий с четырьмя ядрами натрия — это приводит к появлению спектра ЭПР, состоящего из 13 линий. Найдено, что сера — необходимый ингредиент фотохромных образцов, центры S_2^- идентифицированы на основе даваемых ими спектров люминесценции. Высказано предположение, что окрашивание под действием ультрафиолетового света происходит в результате перехода электрона с S_2^- на вакансию хлора, в то время как обесцвечивание длинноволновым светом представляет собой возвращение электрона из ловушки и восстановление центра S_2^- .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kirk R. D., Am. Mineralogist, 40, 22, 1955.
2. Medved D. B., Am. Mineralogist, 39, 615, 1954.
3. Williams E. F., Hodgson W. G., Brinen J. S., Paper presented at meeting of American Ceramic Society, Basic Science Division, Penn. State University, Oct. 1966.
4. Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci., 16, 453, 1930.
5. Halverson F., Brinen J. S., Leto J. R., J. Chem. Phys., 41, 157, 1964.
6. Kirk R. D., J. Electrochem. Soc., 101, 461, 1954.

7. Kneubühl F. K., J. Chem. Phys., 33, 1074, 1964.
8. Schulman J. H., Kirk R. D., Solid State Commun., 2, 105, 1964.
9. Kasai P. H., J. Chem. Phys., 43, 3322, 1965.
10. Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V., Discussions Faraday Soc., 41, 328, 1966.
11. Stamires D., Turkevich G., J. Am. Chem. Soc., 86, 757, 1964.
12. Morton J. R., J. Chem. Phys., 45, 3418, 1965.
13. Hodgson W. G., Buckler S. A., Peters G., J. Am. Chem. Soc., 85, 543, 1963.
14. Matsunaga Y., Can. J. Chem., 38, 309, 1960; Hodgson W. G., Williams E. F., неопубликованная работа.
15. Windle J. J., Wiersema A. K., Tappel A. L., J. Chem. Phys., 41, 1996, 1964.
16. Truby F. K., J. Chem. Phys., 40, 2768, 1964.

Электронный парамагнитный резонанс молекулярного иона CO_3^{3-} , стабилизированного Y^{3+} , в монокристалле кальцита¹

С. Маршалл, Дж. Мак-Миллан, Р. Сервей

1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе систематического исследования парамагнитных дефектов в природных монокристаллах кальцита были обнаружены три магнитных центра, возникших в результате ионизации молекулярного иона CO_3^{2-} , входящего в состав решетки. Эти три центра, идентифицированные как аксиально симметричные молекулярные ионы CO_3^- и CO_3^{3-} и ромбический ион CO_3^- [1, 2], образуются под действием γ -облучения от источника ^{60}Co или рентгеновского облучения при температуре 77°K или более низкой. Доза в $5 \cdot 10^5 \text{ рад}$ достаточна для создания концентрации аксиальных молекулярных ионов CO_3^- и CO_3^{3-} порядка 10^{16} мол/см^3 . Эффективность образования ромбического центра CO_3^- , который, по всей видимости, связан с пока не определенным локальным компенсатором заряда, составляет около 10% от эффективности образования его аксиального партнера. Все три центра оказываются нестабильными при нагревании. Например, при 90°K аксиально симметричный молекулярный ион CO_3^- распадается с периодом полураспада около 5 мин, а у ромбического молекулярного иона CO_3^- период полураспада при 145°K составляет 30 мин. В то же время аксиально симметричный молекулярный ион CO_3^{3-} остается стабильным вплоть до комнатной температуры с периодом полураспада 10 час. Эти наблюдения, особенно те из них, которые относятся к аксиальному и ромбическому молекулярным ионам CO_3^- , могут послужить аргументами для предсказания существования ромбической формы молекулярного иона CO_3^{3-} . Следует ожидать, что как и его ромбический партнер CO_3^- , молекулярный ион CO_3^{3-} со скомпенсированным зарядом будет сосуществовать со своим аксиально симметричным центром, но в относительно меньшей концентрации; и, более того, следует ожидать, что он окажется гораздо стабильнее при нагревании.

В этой статье описывается спектр магнитного центра, стабильного вплоть до 500°K и обладающего теми свойствами, которых следует ожидать для молекулярного иона CO_3^{3-} , стабилизированного зарядом. Мы нашли, что в противоположность аксиально симметричному центру, у которого компенсатор заряда (если он существует) остается неопределенным, у ромбического молекулярного иона CO_3^{3-} компенсатором заряда служит диамагнитный ион иттрия, вероятнее всего, Y^{3+} . Эта идентификация основывается на том, что ядра иттрия со 100% естественной распространенностью должны давать дублетную сверхтонкую структуру, а также на расчетах, связанных с величиной ядерного магнитного момента.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

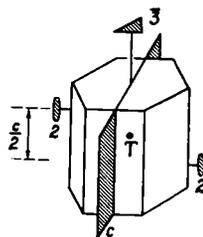
Природные монокристаллы кальцита, использованные в этих исследованиях, имели вид гексагональной призмы, образующая которой параллельна [111] направлению в кристалле. Эти кристаллы содержат заметные коли-

¹ S. A. Marshall, J. A. McMillan, P. A. Serway, Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{3-} molecule-ion in single crystals calcite, J. Chem. Phys., 48, 5131—5137, 1968.

чества, порядка 10^{16} ион/см³, двухвалентного марганца, трехвалентного железа и трехвалентного гадолиния. Монокристаллы размером $3 \times 3 \times 5$ мм помещались вдоль оси резонатора для трехсантиметрового диапазона, в котором возбуждалась волна типа TE_{011} . Образец ориентировался в резонаторе таким образом, чтобы можно было вращать вектор магнитного поля в различных кристаллографических плоскостях.

Точная установка вектора магнитного поля по определенным кристаллографическим направлениям достигалась путем сравнения со спектрами двухвалентного марганца, трехвалентного железа и трехвалентного гадолиния [3—11].

Для предотвращения насыщения спектральных линий был использован супергетеродинный детектор на 30 Мгц. При 77° К ширина линии оказывается порядка 0,07 э, что дает возможность разрешить компоненты сверхтонкой



Ф и г. 1. Схематическое изображение элементов симметрии в кальците.

структуры в большинстве ориентаций. Хотя время релаксации не измерялось, из спектра следует, что уровень насыщения микроволновой мощности при 77° К составляет 10^{-7} вт. Было найдено, что при 4,2° К время релаксации порядка одной минуты. При измерениях по электронно-ядерному двойному резонансу, проведенных для идентификации ядер ^{89}Y , вблизи образца помещалось несколько витков эмалированной медной проволоки, соединенной с радиочастотным генератором. При 4,2° К была использована техника адиабатически быстрого прохождения, а двойной резонанс наблюдался на осциллографе и представлял собой мгновенное исчезновение сигнала электронного спинового резонанса. Радиочастота, при которой это происходило, считывалась с электронного счетчика.

Образцы монокристаллов кальцита устанавливались на подставке из высокочистого плавного кварца, специально вырезанной таким образом, чтобы вектор магнитного поля мог вращаться в каждой из трех взаимно перпендикулярных плоскостей, а именно в (x, y) -, (y, z) - и (z, x) -плоскостях; при этом по определению ось z совпадает с кристаллографическим направлением [111]; а ось y параллельна одной из сторон шестигранника, лежащего в основании призмы. Эта сторона также параллельна двум из шести эквивалентных связей C—O , и как следствие этого существует элемент скользящей зеркальной симметрии, который соединяет середины противоположных сторон шестигранника и содержит кристаллографическое направление [111] (фиг. 1). Кальцит относится к пространственной группе $D_{3d}^6 = R\bar{3}c$, и поэтому следует ожидать следующих особенностей поведения спектра: 1) шестикратного повторения спектра при вращении вокруг направления [111] благодаря наличию оси S_6 ; 2) отражения симметрии относительно плоскости (z, x) благодаря наличию элемента скользящего зеркального отражения и 3) двукратной поворотной симметрии относительно оси y благодаря элементу скользящего зеркального отражения, содержащему кристаллографическое направление [111]. Как раз такие особенности должен иметь спектр, обусловленный парамагнитным центром, который представляет собой отрицательный ион, с равной вероятностью замещающий любой из шести ионов C если связанный с ним диамагнитный компенсатор заряда представляет собой

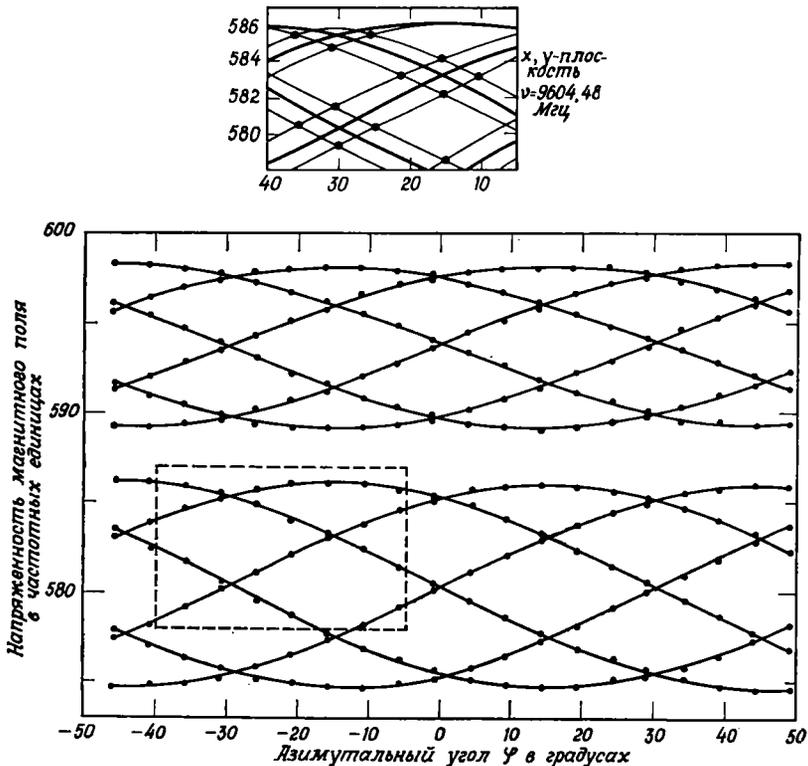
положительный ион или в позиции замещения основного иона, или в интерстиции. Следовательно, знания спектральных параметров любого данного центра будет достаточно для получения параметров оставшихся центров.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Наблюдаемый спектр может быть интерпретирован с помощью спинового гамильтониана

$$\mathcal{H} = \beta H g S + I_i A_i S + \gamma_i I_i H, \quad (1)$$

где β — магнетон Бора, S и I — электронный и ядерный спиновые операторы соответственно, H — вектор магнитного поля, g и A — тензоры спектроскопического расщепления и сверхтонких взаимодействий, соответственно,



Ф и г. 2. График зависимости положения спектральных линий в (x, y) -плоскости от ориентации.

На дополнительном графике представлено исследование спектра малой интенсивности, упоминающегося в тексте.

γ — магнитный момент ядер, а повторяющийся нижний индекс введен для того, чтобы можно было учесть взаимодействия с различными ядрами. Компоненты тонкой и сверхтонкой структуры в спиновый гамильтониан входят независимо, поскольку неизвестно, что для систем с ромбической симметрией тензоры g и A диагональны в различных координатных системах. Чтобы диагонализировать g -тензор и, следовательно, определить его главные компоненты, а также его систему координат, был построен график зависимости значений эффективных полей от ориентации. Эти графики приведены на фиг. 2—4; они получены путем усреднения компонент тензора сверхтонкой структуры, связанного с ^{89}Y . В данном случае эта процедура вполне оправдана, так как членами высших порядков в этом сверхтонком взаимо-

действию можно пренебречь ввиду их относительно малой величины по сравнению с зеемановской энергией. Применение операций симметрии пространственной группы $R\bar{3}c$ приводит к появлению спектров двух симметрично связанных групп центров, по шесть центров в каждой группе; эти спектры полностью сливаются, когда зеемановское поле направлено вдоль [111] оси (фиг. 3 и 4). При произвольной ориентации магнитного поля существует как минимум двухкратное вырождение благодаря наличию центра инверсии, приводящее к появлению двенадцати спектральных компонент, если в свою очередь принять во внимание сверхтонкие взаимодействия с ядрами, имеющими ядерный спин $I = 1/2$. Когда вектор магнитного поля лежит в (z, x) -плоскости, являющейся плоскостью зеркального скольжения, наблюдается четырехкратное вырождение из-за эквивалентности четырех центров, которые совмещаются друг с другом в результате операции скольжения отражения, следующей за инверсией.

Значения углов θ и ϕ главных компонент g -тензора и других спектроскопических параметров собраны в табл. 1. Сопоставление средних значе-

Таблица 1

Спектральные параметры, характеризующие молекулярный ион CO_3^{2-} , стабилизированный Y^{3+} в монокристаллах кальцита при $77^\circ K$

Параметр	Значение ¹	Параметр	Значение
g_{zz}	2,0012	$^{89}A_{zz}$	8,76 Мгц
g_{xx}	2,0024	$^{89}A_{xx}$	9,75 Мгц
g_{yy}	2,0038	$^{89}A_{yy}$	7,95 Мгц
$^{13}A_{zz}$	527,7 Мгц	θ_0	7°
$^{13}A_{xx}$	353,0 Мгц	ϕ_0	12°
$^{13}A_{yy}$	353,0 Мгц		

¹ Неопределенность значения во всех случаях составляет ± 1 в последнем знаке.

ний компонент g -тензора и средних значений констант сверхтонкой структуры, обусловленной ^{13}C , с аналогичными параметрами для аксиально-симметричного молекулярного иона CO_3^{2-} (табл. 2) приводит к заключению, что

Таблица 2

Спектральные параметры, характеризующие аксиально-симметричный молекулярный ион CO_3^{2-} в монокристаллах кальцита при $77^\circ K$

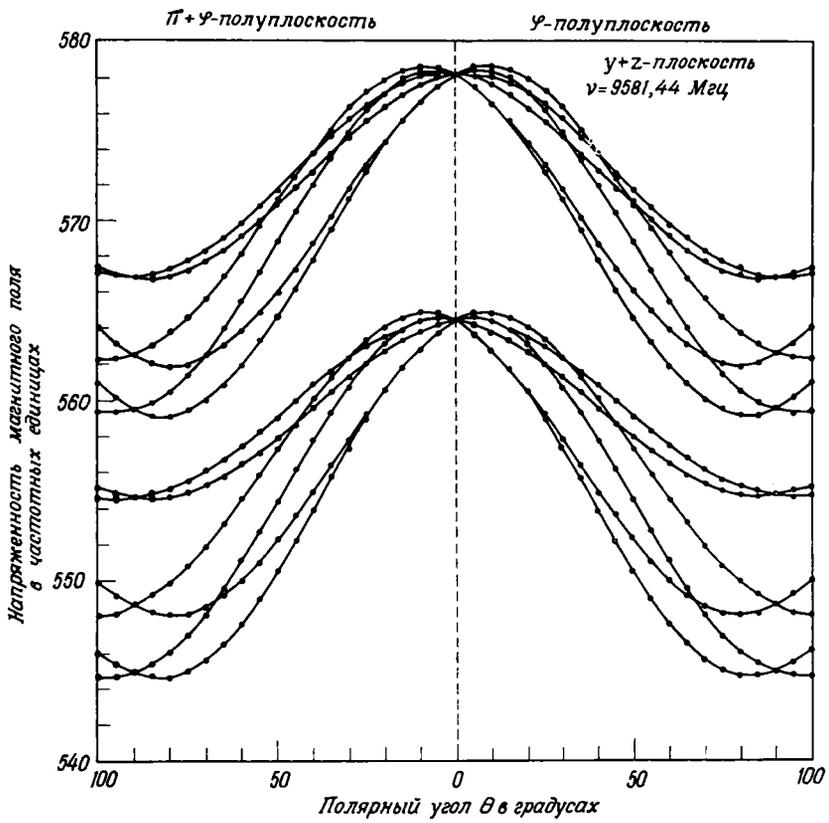
Параметр	Значение ^a	Параметр	Значение
g_{\parallel}	2,0013 ^б	$^{43}A_{\parallel}$	5,14 Мгц
g_{\perp}	2,0031 ^б	$^{17}A_{\parallel}$	81,1 Мгц ^г
$^{13}A_{\parallel}$	479,8 Мгц ^{б,в}		
$^{13}A_{\perp}$	312,1 Мгц ^{б,в}	$^{17}A_{\perp}$	40,0 Мгц ^г

^a Неопределенность значения во всех случаях составляет ± 1 в последнем знаке.

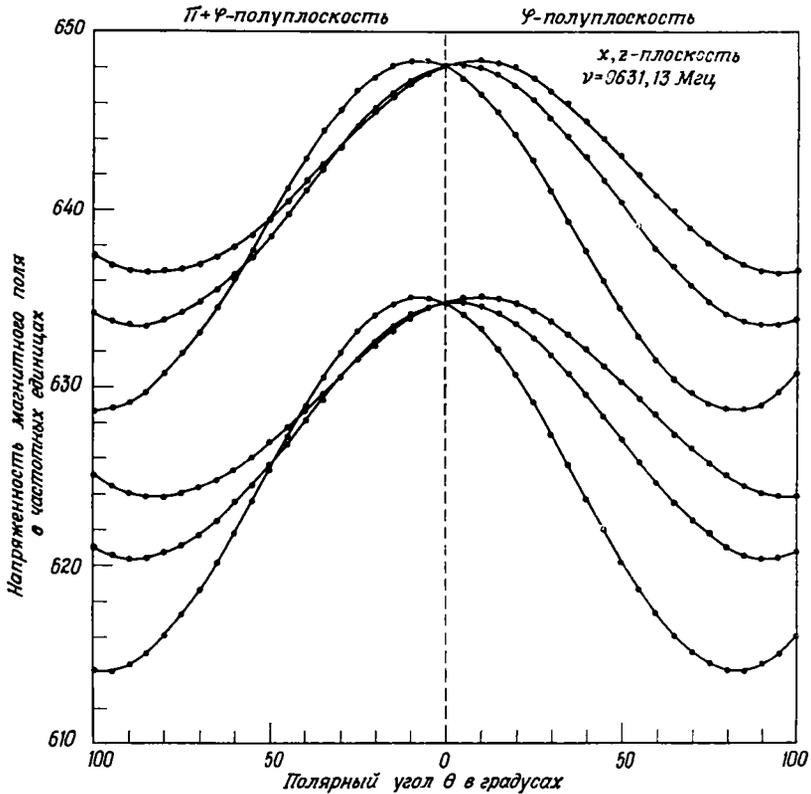
^б Ссылка 1.

^в Главная ось тензора сверхтонкой структуры совпадает с [111]-направлением в кристалле.

^г Ориентация осей тензора сверхтонкой структуры описана в тексте.



Ф и г. 3. Ориентационная зависимость положения линий в плоскости (y, z).



Ф и г. 4. Ориентационная зависимость положения линий в плоскости (x, z).

мы имеем дело с ромбически искаженным молекулярным ионом CO_3^{2-} , у которого система координат, связанная с g -тензором, повернута относительно основных направлений в кальците. Расщепления, обусловленные ^{89}Y , описываются ромбическим тензором сверхтонких взаимодействий, оси которого в противоположность осям g -тензора совпадают с координатной системой в структуре кальцита. Сверхтонкие расщепления, обусловленные взаимодействием с ^{13}C , естественная распространенность которого составляет 1,1%, не удалось полностью исследовать из-за малой интенсивности сигнала. Однако вдоль z - и y -направлений интенсивность оказалась достаточной для того, чтобы можно было определить величину тензора взаимодействий, а также установить его аксиальный характер.

Прежде чем приступить к интерпретации результатов, следует рассмотреть некоторые особенности спектральных характеристик аксиально-симметричного молекулярного иона CO_3^{2-} . Параметры этого спектра, особенно компоненты тензора сверхтонкой структуры, будут использованы для установления геометрической модели этого молекулярного иона, которая в свою очередь будет полезна для сопоставления с моделью молекулярного иона, стабилизированного иттрием. Для интерпретации спектра аксиально-симметричного молекулярного иона CO_3^{2-} используется спиновый гамилтониан (1). Наблюдаются три независимых сверхтонких спектра: один из них обусловлен ^{13}C ($I = 1/2$, естественная распространенность 1,1%), другой — ^{43}Ca ($I = 7/2$, естественная распространенность 0,13%) и третий — ^{17}O ($I = 5/2$, естественная распространенность 0,037%). Идентификация этих спектров сверхтонкой структуры основывалась на измерениях относительной интенсивности и определении числа спектральных линий. Спектральные параметры, характеризующие этот молекулярный ион, приведены в табл. 2.

Чтобы использовать эти параметры для получения геометрической конфигурации и структуры аксиально-симметричного молекулярного иона CO_3^{2-} , предположим, что неспаренный электрон может описываться линейной комбинацией $2s$ и $2p$ атомных орбиталей. В случае сверхтонких расщеплений, обусловленных ^{13}C , предполагается, что все три главные компоненты имеют один и тот же знак и положительны, как этого следует ожидать, если учесть, что доминирующую роль в расщеплении играет $2s$ -контактное взаимодействие, определяемое в этом случае величиной ^{13}K , равной 368 Mгц . Тогда соответствующие компоненты тензора диполь-дипольных взаимодействий будут иметь значения: $^{13}T_{\parallel} = 111,8 \text{ Mгц}$, $^{13}T_{\perp} = -55,9 \text{ Mгц}$. В случае $s-p$ гибридной орбитали спектральные параметры, описывающие сверхтонкую структуру, могут быть определены из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} K &= (8\pi/3) g\beta g_n \beta_n |\Psi(r=0)|_{2s}^2, \\ T_{\parallel} &= (4/5) g\beta g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle_p. \end{aligned} \quad (2)$$

Используя хартри-фоксовские значения для $|\Psi(r=0)|_{2s}^2$ и $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$, находим, что полному взаимодействию с атомом углерода отвечают параметры $^{13}\text{K} = 4200 \text{ Mгц}$ и $^{13}T_{\parallel} = 177 \text{ Mгц}$ [12—14]. Взяв отношения наблюдаемых к вычисленным значениям взаимодействий, мы можем вычислить долю неспаренного электрона, локализованного на атоме углерода, а также соответствующую гибридизацию атомов $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Такая процедура приводит к следующей волновой функции для неспаренного электрона, локализованного на атоме углерода:

$$\Psi = [\zeta / (1 + \eta^2)^{1/2}] \cdot [(2s) + \eta(2p)], \quad (3)$$

где $\zeta = 0,848$, а $\eta = 2,69$. Квадрат параметра ζ как раз представляет собой долю неспаренного электрона, локализованного на атоме углерода, а η дает отношение p - к s -гибридизации. Волновая функция аналогична функции в уравнении (3), и может быть записана для связи кислород — углерод; в этом

случае λ , характеризующее отношение p -гибридизации к s -, позволяет определить угол между S_z осью молекулы и направлением связи кислород — углерод. Этот угол связывается с параметром λ соотношением

$$\tan^2 \phi = 2 [(\lambda^2 + 1)/(\lambda^2 - 2)]. \quad (4)$$

Для упомянутого выше значения η , которое определяет λ , находим, что $\phi = 120^\circ$.

Линии сверхтонкой структуры, от ^{43}Ca , могут наблюдаться только в ограниченном числе ориентаций благодаря наложению слабых сигналов, обусловленных низкой естественной распространенностью этого изотопа, и интерференции спектральных линий, возникающих от несвязанных парамагнитных спектров. Из этих наблюдений следует, что тензор сверхтонкой структуры, обусловленной ^{43}Ca , изотропен и равен по величине $5,14 \text{ Мгц}$. Если, как это представляется разумным, отнести его к контактному взаимодействию с $4s$ -электроном, для которого полная величина взаимодействия должна быть порядка 460 Мгц , то полная доля неспаренного электрона, локализованного на соседнем положительном ионе, будет составлять $0,011$ [12—14].

Для ^{17}O возможность наблюдений также ограничена. Из полученных данных наилучшее согласие со спектром достигается при $^{17}A_{\parallel} = 87,1 \text{ Мгц}$ и $^{17}A_{\perp} = 40,0 \text{ Мгц}$. Из этих данных следует, что главная ось спектра составляет угол 125° с направлением [111] в кристалле и лежит в плоскости, определяемой $\text{C} - \text{O}$ -связью двухвалентного карбонатного радикала и кристаллографическим направлением [111]. Таким образом, $\text{C} - \text{O}$ -связь в молекулярном ионе CO_3^{3-} является главной осью тензора сверхтонких взаимодействий с ^{17}O ; угол, образуемый этой связью с кристаллографическим направлением [111], очень близок к полученному при изучении сверхтонкой структуры, обусловленной ^{13}C . Принимая во внимание, что контактный член для электрона, полностью локализованного на атоме кислорода, равен 6200 Мгц , а $^{17}T_{\parallel}$ в этом случае равно 285 Мгц , находим, что доля неспаренного электрона, занимающего гибридную $s - p$ -орбиталь, локализованную на атоме кислорода, составляет $0,12$ [12].

Суммируя доли неспаренного электрона, локализованные на атоме углерода и трех атомах кислорода, составляющих молекулярный ион CO_3^{3-} , а также на шести ближайших соседних атомах кальция, получим, что общая спиновая плотность электрона составляет $1,15$. Если учесть, что хартри-фоксовские волновые функции вычислены лишь для свободных атомов, и принять во внимание предположения относительно $s - p$ -гибридизации, то нет ничего удивительного в том, что все описанные вычисления привели к избытку электронной спиновой плотности, равному 15% .

Обратимся теперь к молекулярному иону CO_3^{3-} , стабилизированному иттрием, и проведем сопоставление его свойств со свойствами аксиально-симметричного центра. Первыми двумя свойствами, позволяющими нам считать центр молекулярным ионом CO_3^{3-} , являются значения g -тензора и компонент тензора сверхтонких взаимодействий с ^{13}C . Если сравнить значения компонент g -тензоров, приведенных в табл. 1 и 2, можно обнаружить, что среднее между значениями двух компонент g_{xx} и g_{yy} в табл. 1 равно g_{\perp} из табл. 2 и соответственно g_{zz} с точностью до ошибок эксперимента равно g_{\parallel} . Значения двух групп компонент сверхтонких взаимодействий с ^{13}C для этих случаев также отличаются не более чем на 13% . Эти сопоставления послужили основой для утверждения, что парамагнитный центр здесь — молекулярный ион CO_3^{3-} в ромбической форме, связанный со своим стабилизирующим центром, который обладает ядерным спином. Из измерений по электронно-ядерному двойному резонансу было найдено, что ядерный спин принадлежит ^{89}Y [13]. Это дало основание полагать, что стабилизирующим центром будет ион Y^{3+} .

Данные по сверхтонкой структуре от ядер $^{89}\text{Y}^+$ (табл. 1) подтверждают ромбический характер центра и наводят на мысль, что эта симметрия обусловлена ионом иттрия, находящимся поблизости. Не имея прямой информации о положении этой примеси в решетке в тех случаях, когда она связана с молекулярным ионом CO_3^{2-} , все же на основании свойств симметрии с некоторой вероятностью можно утверждать, что эта примесь или локализована в катионном положении с аксиальной симметрией, или же непосредственно выше или ниже парамагнитного молекулярного иона CO_3^{2-} . Обращаясь снова к табл. 1, можно заметить, что тензор сверхтонкой структуры, обусловленной ^{89}Y , принимает диагональную форму в такой системе координат, у которой ось z совпадает с кристаллографическим направлением $[111]$, а ось y — с направлением связи кислород — углерод в нормальном радикале $[\text{CO}_3]^{2-}$. Таким образом, примесный ион иттрия занимает интерстиционное положение и с равной вероятностью несколько смещен или вверх, или вниз по плоскости нормального радикала $[\text{CO}_3]^{2-}$. Такое смещение объясняет наблюдаемое удвоение спектральных компонент, так же как и слабый наклон оси g -тензора по отношению к $[111]$ оси (см. табл. 1).

При таком весьма неточном описании положения иона иттрия относительно связанного с ним молекулярного иона CO_3^{2-} следует обратить особое внимание на компоненты тензора сверхтонкой структуры, обусловленной ^{89}Y . Сверхтонкое взаимодействие состоит из изотропного контактного взаимодействия и диполь-дипольного взаимодействия. Но разбить сверхтонкое взаимодействие на эти части, когда не известны знаки компонент, можно несколькими способами. Так, в нашем случае возможны четыре варианта; для удобства результаты обработки данных сведены в табл. 3. Очевидно,

Таблица 3

Возможные комбинации знаков для данных по сверхтонкому расщеплению (в $M\text{гц}$) для (Y^{3+} , CO_3^{2-}) центра

T_{zz}	T_{xx}	T_{yy}	Знаки A_{ii}	K
$\pm 0,06$	$\mp 0,93$	$\pm 0,87$	$\mp \mp \mp$	$\mp 8,82$
$\mp 6,47$	$\pm 12,10$	$\mp 5,63$	$\mp \quad \mp$	$\mp 2,32$
$-5,28$	$-6,22$	$\pm 11,50$	$\mp \mp \pm$	$\mp 3,52$
$\pm 11,90$	$-6,78$	$\mp 5,02$	$\pm \mp \mp$	$\mp 2,97$

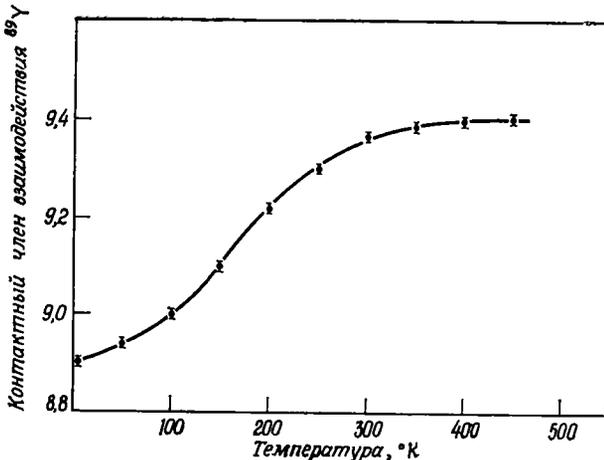
три последних варианта должны быть исключены, так как если соответствующим образом разбить это взаимодействие, то оно не даст совокупности результатов, согласующихся с хартри-фоковскими вычислениями для атома иттрия [12]. Они, например, приводят к почти аксиальному диполь-дипольному сверхтонкому взаимодействию с главным значением порядка $12 M\text{гц}$, в то время как изотропный член оказывается порядка $3 M\text{гц}$. Если первое из этих чисел использовать для вычисления доли неспаренной электронной спиновой плотности, локализованной на незаселенной $4d$ -орбитали иона иттрия, то получается 0,50, что никоим образом не согласуется с представлением о том, что неспаренный электрон локализован преимущественно на молекулярном ионе CO_3^{2-} . Далее, если теперь вычисленную долю спиновой плотности связать с изотропным членом, то эффективное поле на ядре иттрия получается порядка 30 кэ, что гораздо меньше того значения, которое следует ожидать, если считать, что поляризация электронного облака обусловлена одним $4d$ -электроном.

Если принять во внимание эти аргументы, свидетельствующие против последних трех вариантов выбора знаков компонент тензора сверхтонкой

структуры от ^{89}Y , то остается один первый вариант. Как явствует из табл. 3, этот вариант соответствует сильной асимметрии, поскольку одна из компонент тензора диполь-дипольных взаимодействий близка к нулю, в то время как две другие почти равны по величине и противоположны по знаку. В ромбическом окружении такая ситуация может возникнуть, если основной терм иона Y^{2+} содержит почти равную примесь, скажем, $4d_{xx}$ - и $4d_{zz}$ - или $4d_{yz}$ - и $4d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Это может быть легко продемонстрировано с помощью следующих выражений:

$$\begin{aligned} T_{zz} &= -2\mu Y_2^0, \\ T_{xx} &= \mu \left[Y_2^0 - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \right], \\ T_{yy} &= \mu \left[Y_2^0 + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $\mu = g\beta g_n \beta_n (4\pi/5)^{1/2} \langle r^{-3} \rangle_{\text{ср}}$ для тензора диполь-дипольных взаимодействий, матричные элементы которого могут быть вычислены непосредственно из таблиц коэффициентов Клебша — Гордана. Взяв любую из выше



Фиг. 5. Температурная зависимость константы сверхтонкой структуры, обусловленной ^{89}Y .

Температурные изменения связаны исключительно с изотропным членом.

упомянутых примесей к волновой функции основного состояния иона Y^{2+} и полагая $T_{zz} = 0$, а $T_{yy} = -T_{xx} = 0,90$ (для упрощения вычислений), найдем, что доля неспаренного электронного спина, локализованная на ионе иттрия, составляет 0,047. Сопоставляя эту долю с величиной изотропного взаимодействия, равного 8,82 Мгц, мы приходим к выводу, что полное контактное взаимодействие для иона Y^{2+} равно 188 Мгц, что соответствует эффективному магнитному полю на ядре иттрия, равному 450 кэ.

Эту величину можно сравнить с теоретическим результатом (380 кэ на неспаренный электрон), полученным в хартри-фоковском приближении с учетом обмена для ряда ионов с конфигурацией $4d^n$. Таким образом, несмотря на неопределенность в выборе волновой функции основного состояния, вычисленное на основе экспериментальных данных значение сверхтонкого поля иона Y^{2+} находится в разумном (с точностью до 18%) соответствии с тем значением, которое должно получиться, если учесть поляризацию электронного облака одним $4d$ -электроном [16, 17].

Было замечено, что при повышении температуры от 4,2 до 450° К константа сверхтонкой структуры, связанной с ядрами ^{89}Y , увеличивается (фиг. 5). (Исследования при температуре 77° К проводились на длине волны $\lambda = 8,6$ мм; при этом полагали, что напряженность магнитного поля не влияет на величину сверхтонких расщеплений и любые другие спектральные

параметры.) Это изменение довольно необычно и заключается в быстром возрастании константы сверхтонкой структуры по мере повышения температуры от 100 до 300° К и дальнейшем асимптотическом приближении к постоянному значению, которое, грубо говоря, на 5% больше значения при 4,2° К. Недавно были предложены теории, с помощью которых можно интерпретировать температурную зависимость константы сверхтонкой структуры, главным образом в кристаллах с кубической симметрией [18—21].

В большинстве этих теорий изменение констант сверхтонкой структуры с температурой связывается с нулевыми колебаниями и возбуждением решеточных колебаний, генерирующих электрические кристаллические поля, которые в свою очередь обуславливают конфигурационное взаимодействие с s -орбиталями более высокой энергии. Однако эти теории предсказывают монотонное изменение констант сверхтонкой структуры с температурой и, следовательно, не могут объяснить поведения, зафиксированного в наших исследованиях и отраженного на фиг. 5. Этот эффект не обнаруживается ни в спектрах других парамагнитных центров в том же кристалле, ни в сверхтонком взаимодействии с ^{13}C , связанном с CO_3^{3-} , т. е. эффект связан с самим центром, а не с матричным кристаллом.

И наконец, была обнаружена дополнительная группа из 24 центров, имеющих спектральные параметры, идентичные приведенным в табл. 1, и координаты θ_0 и $\pm (\varphi_0 \pm \Delta_0)$, где $\Delta_0 = 5^\circ$ (см. дополнение к фиг. 2). Концентрация этих центров примерно на порядок ниже концентрации исследованных нами главных центров, поэтому зависимость положения линий этих центров от ориентации удалось получить лишь для нескольких случаев, указанных в дополнении к фиг. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serway R. A., Marshall S. A., J. Chem. Phys., **46**, 1949, 1967.
2. Serway R. A., Marshall S. A., J. Chem. Phys., **47**, 868, 1967.
3. Hurd K., Sachs M., Hershberger W. D., Phys. Rev., **93**, 373, 1952.
4. Kikuchi C., Phys. Rev., **100**, 1243, 1955.
5. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 904, 1956.
6. Kikuchi C., Matarrese L. M., J. Chem. Phys., **33**, 601, 1960.
7. Matarrese L. M., J. Chem. Phys., **34**, 336, 1961.
8. Wakabayashi J., J. Chem. Phys., **38**, 1910, 1963.
9. Marshall S. A., Reinberg A. R., Phys. Rev., **132**, 134, 1963.
10. Ацаркин В. А., Лушников В. Б., Сорокина Л. П., Физ. тверд. тела, **7**, 2367, 1965.
11. Serway R. A., Marshall S. A., Bull. Am. Phys. Soc., **12**, 357, 1967.
12. Froese C., Hartree — Fock Parameters for the Atoms Helium to Radon, University of British Columbia, Vancouver, 1966.
13. Kopfermann H., Nuclear Moments, Academic Press Inc., New York, 1958.
14. Ramsey N., Molecular Beams, Oxford University Press, Oxford, England, 1963.
15. Coulson C. A., Valence, Oxford University Press, Oxford, England, 194, 1952.
16. Watson R. E., Freeman A. J., Magnetism, A Treatise on Modern Theory and Materials, G. T. Rado, H. Suhl, Eds., Academic Press Inc., New York, 2A, 1965.
17. Watson R. E., Freeman A. J., in Hyperfine Interactions, A. J. Freeman, Frankel R. B., Eds., Academic Press Inc., New York, 1967.
18. Walsh W. M., Jr., Jeener J., Bloembergen N., Phys. Rev., **139**, A1338, 1965.
19. Simanek E., Orbach R., Phys. Rev., **145**, 191, 1966.
20. Simanek E., Huang N. L., Phys. Rev., Letters, **17**, 134, 1966.
21. Orbach R., Simanek E., Phys. Rev., **158**, 310, 1967.

Теория центров и процессов люминесценции в соединениях $A^{II}B^{VI}$ типа ZnS (сокращенный перевод)¹

Дж. Бирман

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной статье анализируется современное состояние теоретических представлений о некоторых общих и важных процессах люминесценции в $A^{II}B^{VI}$ -соединениях типа ZnS . Для теоретического понимания процессов люминесценции в $A^{II}B^{VI}$ соединениях, активированных переходными металлами, необходимо рассмотреть роль d -электронов.

Инфракрасная люминесценция в кристаллах $ZnS : Cu$ и других подобных материалах была объяснена автором [1, 2] с помощью теории полей лигандов и зонной теории.

Для объяснения зеленой люминесценции в ZnS и Cu и аналогичных материалах эта теория также, вероятно, будет справедлива, но для окончательного выяснения потребуются дополнительные работы. В отношении центра голубой люминесценции в кристалле $ZnS : Cu$ ситуация не ясна: в настоящее время выводы химиков явно противоречат оптическим исследованиям, — следовательно, прежде всего нужно разрешить этот конфликт. Красную люминесценцию в $ZnS : Cu$ нельзя объяснить с помощью энергетической схемы, получаемой на основе теории полей лигандов и зонной теории, а также энергетической схемы типа Лэмба — Клика; здесь также нужна дополнительная работа. Голубая люминесценция в «самоактивированном» ZnS в известной мере совпадает с теоретическими представлениями. Основное внимание в данном обзоре уделяется процессам, сопровождающимся инфракрасной и зеленой люминесценцией в $ZnS : Cu$, что объясняется особой значимостью этих процессов для данного кристалла. Кроме того, эти процессы — прототипы подобных процессов люминесценции во всем классе соединений типа $A^{II}B^{VI}$.

В данной статье представлены также некоторые результаты исследования систем $A^{II}B^{VI} : Cu$. Они получены автором и его коллегой Вальтером [3, 4]. Это первые количественные теоретические расчеты для этих специфических систем.

Определим, что в данной статье подразумевается под достижением теоретического понимания процесса люминесценции. Это означает, во-первых, идентификацию физико-химической структуры центра. Должны быть определены дефекты и их геометрическая конфигурация в кристалле. Следовательно, должна быть изображена модель центра. Во-вторых, должны быть эмпирически идентифицированы энергетические уровни центра, между которыми происходят переходы, обуславливающие люминесценцию. При этом должно быть дано положение уровней центра по отношению к уровням кристалла (энергетическим зонам). В-третьих, обычно требуется уточнение эмпирической схемы. При таких уточнениях опробуются различные распределения энергетических уровней и эффективные поперечные сечения захвата и рекомбинации для всех процессов, возможных в системе. При этом удастся

¹ J. L. B i r m a n, Theory of luminescent centers and processes in ZnS type II — VI compounds, Proc. Intern. Conference on Luminescence 1966. Budapest, 919—961, 1968.

проанализировать кинетику процессов захвата носителей, излучения, передачи, люминесценции и т. д. Такие уточнения эмпирической схемы энергетических уровней могут, а иногда не могут сделать эмпирическую схему уровней более правдоподобной. В-четвертых, должны быть проделаны количественные квантовомеханические расчеты положения уровней (собственных энергий) и волновых функций атомов, входящих в состав центра. Рассчитанные уровни должны, разумеется, согласовываться с эмпирической схемой энергетических уровней. В-пятых, все (или по крайней мере большинство) наблюдаемые свойства, связанные с процессом люминесценции, должны быть количественно рассчитаны с помощью вычисленных собственных функций. Желательно также, чтобы теория могла предсказать новые явления. Во всяком случае, теория не должна просто повторять уже известные экспериментальные факты. Кроме того, теория должна опираться на как можно меньшее число специальных гипотез, вероятных аргументов и подобию. Естественно, что даже лучшие теории не будут в должной мере отвечать полностью всем приведенным требованиям в той или иной области.

2. 3-Cu и ИК-Cu-ЦЕНТРЫ В ZnS. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В этом разделе будут представлены некоторые основные результаты, связанные с люминесценцией 3-Cu-центра (так далее будет называться центр, ответственный за зеленую люминесценцию) и люминесценцией ИК-Cu-центра (ответственного за инфракрасную люминесценцию) в кристаллах ZnS : Cu или порошках, приготовленных соответствующим образом.

а) Химия

Большинство экспериментаторов, занимающихся люминесценцией в ZnS, указывают на грубые химические условия образования 3-Cu-центров люминесценции: одинаково низкую молярную концентрацию Cu и соактиваторов в фосфоре. Детальная химия дефектов, связанная с этими условиями приготовления, рассмотрена в обзоре ван Гула [5]. Он показал, что излучение центра 3-Cu не зависит от использованных соактиваторов [6]. Из этой работы можно сделать вывод, что 3-Cu-центром, ответственным за люминесценцию, является изолированный ион меди, замещающий ион цинка в решетке. В то время как вблизи меди должны были бы оказаться соактиваторы, не было обнаружено никаких указаний на ассоциации активаторов с соактиваторами. Поэтому за модель 3-Cu-центра в ZnS : Cu был принят ион меди, замещающий ион цинка без искажения решетки в непосредственной близости от него.

В ZnS : Cu, люминесцирующем в видимой области, были отмечены поглощение и эмиссия инфракрасного излучения в областях 1,5 и 0,9 мкм [7]. Большинство экспериментаторов раньше считали, что, вероятнее всего, ИК-Cu-центр представляет собой ион меди, замещающий в решетке ион цинка, т. е. идентичен 3-Cu-центру [8, 9]. Наиболее прямым доказательством, подтверждающим эту модель, является радиохимическая активация ZnS медью, которую осуществляли Бросер с сотрудниками [10], опираясь на первоначальную работу Пренера и Вильямса [11]. В этом методе доля распавшихся ионов Zn^{65} , по-видимому, остается в тех же положениях решетки в качестве ионов Cu, при этом соответственно линейно возрастает инфракрасное поглощение. Эта работа служит существенным доказательством того, что ИК-Cu-центр представляет собой ион меди, замещающий ион цинка.

Естественно, что химическое доказательство не устанавливает заряда иона меди [12]. Представляется разумным предположить, что в невозбужденном состоянии ион меди имеет конфигурацию d^{10} ; в таком состоянии он не

может быть ответственным за люминесценцию ни $Z-Cu$ -, ни ИК- Cu -центров и имеет формальный заряд Cu^+ (т. е. недостаток заряда для него равен 1^- по отношению к решетке). Тогда в возбужденном состоянии центр захватывает дырку, и его конфигурацией становится d^9 , что отвечает иону Cu^{2+} , нейтральному по отношению к решетке. Только в возбужденном состоянии ион может входить в состав центра, обуславливающего люминесценцию.

б) Эмиссионная полоса центра $Z-Cu$

Люминесценция $Z-Cu$ -центра представляет собой широкую эмиссионную полосу, которая, как обычно описывают [13], имеет пик при 5150 \AA ($2,41 \text{ эв}$) с полушириной $0,30 \text{ эв}$ в гексагональной системе $ZnS : Cu, Al$ при 77° K . Как было отмечено, положение и полуширина полосы не зависят от соактиваторов [5, 12], но меняются с температурой [6]. По мере понижения температуры от комнатной пик сдвигается в сторону высоких энергий, хотя и нелинейно; полуширина его сначала слабо уменьшается с понижением температуры, а затем остается постоянной от 100° K до температуры жидкого гелия ($4,2^\circ \text{ K}$) [14]. Все исследователи, работающие в этой области, отмечают, что зеленая полоса поглощения — истинная полоса и не имеет никакой структуры. Этот факт, очевидно, свидетельствует об элементарности процесса, дающего зеленую люминесценцию. Если температурную зависимость ширины на полуинтенсивности полосы излучения центра $Z-Cu$ интерпретировать в рамках простой модели конфигурационных координат [2,5], то фононы, участвующие в процессе, должны иметь энергию около $0,043 \text{ эв}$, которая в ZnS совпадает с частотой фундаментальных решеточных колебаний (продольные оптические фононы), равной $0,045 \text{ эв}$ (367 см^{-1}) [16].

Было найдено, что в гексагональном кристалле $ZnS : Cu$ излучение центра $Z-Cu$ поляризовано преимущественно перпендикулярно оси кристалла c [13]; это же справедливо и в отношении поглощения. Поляризация полосы излучения центра $Z-Cu$ не зависит от поляризации или частоты возбуждающего излучения [13], но зависит от температуры: при низких температурах ($T < 100^\circ \text{ K}$) происходит насыщение, так что поляризация остается постоянной; при высоких температурах ($250^\circ \text{ K} > T > 150^\circ \text{ K}$) температурная зависимость поляризации следует характеристическому закону активационного процесса с энергией активации $0,0048 \text{ эв}$ ($\approx 40 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, поляризацию излучения $Z-Cu$ -центра определяют два электронных энергетических уровня, разделенных интервалом в $0,0048 \text{ эв}$, с различными правилами отбора. Это поразительный факт, который следует особо подчеркнуть.

Тот результат, что поляризация излучения центра $Z-Cu$ не зависит от поляризации возбуждающего излучения, приводит к заключению, что поляризация излучения центра $Z-Cu$ контролируется внутренними правилами отбора, присущими самому центру, и не зависит от каких-либо правил отбора, связанных с оптическим поглощением или возбуждением центра [17]. Таким образом, поглощение (возбуждение центра) и излучение — процессы, не связанные между собой, т. е., вероятно, что $Z-Cu$ -центр является анизотропным.

в) Оптическое поглощение в $ZnS : Cu$

Край электронной энергетической полосы в чистом ZnS определен как для вюртцитовой (гексагональной), так и сфалеритовой (кубической) модификаций по измерениям отражения [18]. При 14° K ширина запрещенной зоны в вюртците составляет около $3,91 \text{ эв}$, в сфалерите — $3,84 \text{ эв}$. При 77° K сильный край поглощения начинает появляться приблизительно около 3400 \AA ($3,64 \text{ эв}$); ширина запрещенной зоны тогда, вероятно, составляет $3,78 \text{ эв}$. В кристаллах, содержащих медь ($Z-Cu$ -центры), Бросер [19] наблюдал

дополнительный пик поглощения при 3650 \AA ($3,38 \text{ эв}$) с шириной $0,50 \text{ эв}$ при 77° К . Позднее мы предложим интерпретацию перехода, происходящего при $3,38 \text{ эв}$.

Имеются также традиционные данные по спектрам возбуждения фотопроводимости и излучения ZnS -центра. Их, однако, трудно интерпретировать количественно, так как данные пики возбуждения отражают суммарный эффект поглощения, миграции и излучения. Тем не менее пики возбуждения для фототока и люминесценции ZnS -центра, определенные Бросером для $ZnS : Cu$, совпадают при 3400 \AA (край полосы) и 3800 \AA ($3,25 \text{ эв}$) [20]. Так как в этой области фототок n -типа, то, вероятно, пики при 3650 \AA и 3800 \AA обусловлены свободными электронами и возбужденным центром.

г) Поглощение, излучение ИК- Cu -центра и связанные с ними эффекты

Люминесценция ИК- Cu -центра представляет собой поглощение и излучение в двух совершенно различных инфракрасных спектральных областях: $1,5 \text{ мкм}$ ($0,85 \text{ эв}$ или 6900 см^{-1}) и $0,9 \text{ мкм}$ ($1,41 \text{ эв}$) [7, 8, 9].

Поглощение и излучение в области $1,5 \text{ мкм}$ обусловлены внутрицентровыми переходами, при которых электрон (дырка) переходит с нижнего (верхнего) состояния в верхнее (нижнее). Автор первым интерпретировал эти переходы в 1960 г. [1] в рамках теории поля лигандов. Эта интерпретация была подтверждена достоверной интерпретацией аналогичных переходов в $ZnO : Cu$ [21], а в последнее время также непосредственными прецизионными спектроскопическими исследованиями Бросера в этой частотной области [10]. Поглощение в области $1,5 \text{ мкм}$ коррелируется с небольшими, но вполне определенными стимулированными фототоками и эффектами тушения [22]. Они обусловлены некоторой вероятностью тепловой ионизации дырок с их переходом в валентную зону и полностью согласуются с представлениями теории полей лигандов и зонной теории для ИК- Cu -центра.

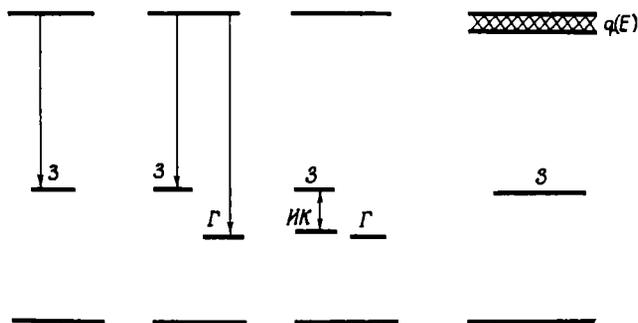
Переходы в области $0,9 \text{ мкм}$ обусловлены промотированием электрона из валентной зоны на верхнее, t_2 , состояние ИК- Cu -центра. Это освобождает дырку в валентной зоне, вследствие чего она может принимать участие в возникновении различных фототоков и тушении и стимуляции люминесценции, обусловленной ZnS -центром, а возможно, и Γ - Cu -центром (ответственным за голубую люминесценцию). Дропкин и Ульман [22] установили, что поглощение в области $0,9 \text{ мкм}$ оказывает сильное стимулирующее и тушащее действие на фототоки, возникающие в ультрафиолетовой области, и это явление было описано как дополнительный дырочный ток. Дропкин и Ульман провели полный кинетический анализ на основе эмпирической энергетической схемы Шёна — Клазенса для подтверждения этой интерпретации. Поттер и Авен [23] с помощью термоэлектрических измерений показали, что кристаллы ZnS , у которых поглощение и излучение в инфракрасной области соответствует описанному выше, относятся к p -типу. Это прекрасное доказательство того, что при поглощении в области $0,9 \text{ мкм}$ образуются свободные дырки.

3. ZnS - и ИК- Cu -ЦЕНТРЫ В ZnS . ТЕОРИЯ

а) Эмпирические энергетические схемы Шёна — Клазенса и Лэмба — Клика

Кульминационным пунктом ранних попыток систематизации накопленного огромного экспериментального материала по изучению ZnS -центров в ZnS явилась простая эмпирическая энергетическая схема Шёна — Клазен-

са [28]. Эта схема основывается на зонной теории твердых тел и теории полупроводников, разработанной Уилсоном и Фаулером. В этой схеме различные энергетические зоны и состояния центра люминесценции представлены линиями на энергетической диаграмме (фиг. 1). Схема наглядно показывает связь между люминесценцией и фотопроводимостью и объясняет «сдвиг» излучения из зеленой области в голубую при понижении температуры (фиг. 1): так как уровни Γ -Cu-центра ближе к валентной зоне, чем уровни Z -Cu-центра, можно утверждать, что чем выше температура, тем более предпочтительна тепловая ионизация дырок с уровня центра Γ -Cu, в результате чего тушение излучения Γ -Cu-центра происходит раньше, чем излучения Z -Cu-центра, и с повышением температуры излучение сдвигается в зеленую область. Дополнительные усовершенствования модели с добавлением ловушек электронов и дырок позволяют объяснить различия во временах затухания,



Ф и г. 1. Эмпирическая энергетическая схема Шёна — Клазенса для центров в ZnS . Показаны различные стадии усовершенствования этой схемы; слева направо: один уровень центра люминесценции; два (связанных) уровня; центры инфракрасного и видимого излучения; введение плотности состояний (т. е. начальных состояний) рекомбинации. При установлении положения уровней использовались экспериментальные данные. См. текст, где обсуждается непригодность этой схемы в качестве теории.

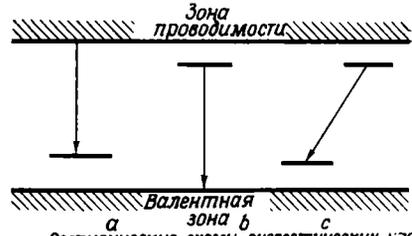
характеризующих проводимость и люминесценцию, и дают возможность провести количественный кинетический анализ переходных явлений (фиг. 1).

На усложненной эмпирической схеме указываются эмпирические эффективные поперечные сечения или константы скорости для различных переходов, возможных в системе [27]. Кроме того, предполагается, что отдельные уровни (особенно близкие к краям полос) уширены и заменяются некоторым распределением уровней с эмпирическими параметрами, определяемыми опять же из дальнейших сопоставлений с экспериментом. По этим усовершенствованным эмпирическим схемам имеется довольно обширная литература, и совершенно очевидно, что при известных эмпирических плотностях состояний $\rho(E)$ и вероятностях рекомбинации (или захвата) $\tau(E)$ к этим эмпирическим схемам можно приспособить почти любые кинетические данные, включая зависимость времени жизни от энергии, сдвиг пиков излучения и т. д. Важно представить себе, что такая подгонка в принципе не может выявить различия между моделями.

Дополнительное усовершенствование эмпирической энергетической схемы Шёна — Клазенса, заключающееся в использовании большого числа линий на диаграмме энергетических уровней без какой-либо попытки их подтверждения, было предпринято для того, чтобы дать эмпирическую схему уровней, которая бы объясняла эффекты в инфракрасной области [7, 8, 9]. Прежде чем обсудить недостатки этой простой эмпирической схемы уровней с точки зрения теории, обратимся к другой простой эмпирической схеме уровней, предложенной Лэмбом и Кликом. Имея в виду расхождения между скоростями затухания люминесценции и фотопроводимости, которые не

согласуются с наивными предположениями, укладывающимися в схему Шёна — Клазенса, Лэмб и Клик предположили, что люминесценция 3-Cu-центра может возникать в результате процесса, при котором свободная дырка рекомбинирует со связанным электроном (фиг. 2). Эта схема также может быть усовершенствована путем введения уровней ловушек электронов и дырок, указания феноменологических значений эффективных поперечных сечений захвата, констант скоростей и т. д.

Отметим, что рассмотренные в качестве эмпирических схем энергетических уровней эти наивные схемы должны «достигать цели», так как они построены на основе экспериментальных данных. Схемы Лэмба — Клика



Ф и г. 2. Некоторые альтернативные эмпирические схемы, предложенные для объяснения наблюдаемых переходов.

При установлении положения уровней использовались экспериментальные данные. См. текст, где обсуждается непригодность этих схем в качестве теории.

Эмпирические схемы энергетических уровней:
 а) Шёна — Клазенса
 б) Лэмба — Клика
 в) Поенера — Уильямса (донорно-акцепторная)

и Шёна — Клазенса можно сколько угодно, почти бесконечно, совершенствовать — каждый новый экспериментальный факт приводит к появлению новых линий, добавляющихся к эмпирической диаграмме энергетических уровней. Единственный способ разорвать этот порочный круг — получить независимое подтверждение какой-либо эмпирической схемы энергетических уровней.

б) Независимая проверка эмпирических схем уровней

Как справедливо указали впервые Лемпицкий и Бирман [17, 29], детальные сведения о структуре валентной зоны для ZnS в гексагональной (вюртцитовой) форме [30] дают возможность явно отделить схемы Шёна — Клазенса и Лэмба — Клика. При разумных предположениях о симметрии глубоких уровней центра из схемы Лэмба — Клика следует, что в вюртците ZnS : Cu люминесценция 3-Cu-центра должна быть преимущественно поляризована перпендикулярно *c* или [0001] оси [31]. Особенно важно требование того, чтобы степень поляризации зависела от температуры. Она должна следовать закону отношения интенсивности излучения центра 3-Cu, поляризованного перпендикулярно, к интенсивности излучения, поляризованного параллельно оси [0001]:

$$I_{\perp}/I_{\parallel} \sim \exp \delta kT, \tag{1}$$

где δ — расщепление в валентной зоне между двумя самыми верхними валентными полосами в ZnS : Γ_9 и Γ_7 . Известно, что δ в гексагональном ZnS равно $\delta_{AB} = 0,027$ эв. В одной из последних работ Шионои с сотрудниками [13] убедительно показано, что излучение 3-Cu-центра подчиняется закону (1) и для него $I_{\perp}/I_{\parallel} < 1$ в некоторой температурной области. Однако они нашли, что

$$\delta = 0,0048 \text{ эв} \neq \delta_{AB}. \tag{2}$$

Эти исследования свидетельствуют о справедливости модели Лэмба — Клика для люминесценции 3-Cu-центра.

в) Непригодность схемы Шёна — Клазенса в качестве теории

Вернемся к схеме Шёна — Клазенса. Можно ли построить теорию на основе этой эмпирической схемы энергетических уровней? Защитники этой схемы предлагают считать, что примесные уровни представляют собой возмущенные уровни валентной зоны серы. Это непременно приводит к попытке построить теорию эффективных масс [32], в которой собственные функции уровней центра представляют собой суперпозицию состояний, отвечающих валентной зоне.

Условие справедливости отдельного члена собственной функции для основного состояния центра $\Psi_{\text{центр}} = F(r) \Psi_{k_0}(r)$ [$F(r)$ — огибающая функция, $\Psi_{k_0}(r)$ — максимум блоховской функции в валентной зоне] в этой теории хорошо известно:

$$E_{\text{центр}}/E_g < 10^{-2}. \quad (3)$$

Поэтому энергетический уровень центра не должен отстоять от края зоны в ZnS больше, чем на 0,04 эв. Таким образом попытки количественного описания донорных и акцепторных состояний на основе теории эффективных масс не были успешными.

Отсюда следует, что при существующем развитии теории невозможно количественно определить собственные функции и собственные энергии «глубоких» состояний З-Си-центра, опираясь на предположения Шёна и Клазенса.

г) Экситонные эмпирические схемы уровней энергии для центров З-Си и ИК-Си

Опираясь на свою работу по успешной интерпретации спектральных линий вблизи края зоны в изоляторах с помощью экситонных водородоподобных серий, Бросер [19] предложил идентифицировать различные линии, относящиеся к З-Си-, Г-Си- и ИК-Си-центрам с помощью эмпирических водородоподобных серий при $n \gg 2$:

$$E_n = A - B/n^2. \quad (4)$$

Для ZnS:Cu Бросер нашел следующие эмпирические значения:

$$A = 4,1 \text{ эв}; B = 6,8 \text{ или } 5,4 \text{ эв} \quad (5)$$

для З-Си- и Г-Си-центров. Значение A не согласуется с известными значениями энергетических интервалов.

Кроме того, только четыре наблюдаемые частоты можно привести в соответствие с уравнением (4), а отсутствие других членов серии или каких-либо иных подтверждений, теоретических или экспериментальных (эффект Зеемана), заставляет отказаться от использования уравнения (4). В настоящее время известно, что экситонные серии в ZnS существуют, но переходы для центров З-Си, Г-Си или ИК-Си не могут описываться этой теорией.

д) Донорно-акцепторная модель и энергетическая схема

Другой моделью, получившей некоторую распространенность при описании З-Си-центра, является модель связанной пары «донор — акцептор» [26]. Это эмпирическая схема уровней (фиг. 2), в которой предполагается, что излучение центра З-Си обусловлено прямой рекомбинацией захваченного электрона (захваченного на донорный уровень) с захваченной дыркой (захваченной на акцепторный уровень). Ясно, что энергия излучения, в данном случае центра З-Си, должна зависеть от природы донора и акцептора,

и Уильямс предложил правило [26]

$$E \cong \Delta_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{k_0 r} \quad (6)$$

для определения энергии, излучаемой парой $D - A$, у которой расстояние между донором и акцептором равно r . В (6) E_D и E_A — энергии донора и акцептора соответственно, k_0 — статическая диэлектрическая постоянная среды, Δ_g — ширина запрещенной зоны. Так как, согласно гипотезе Уильямса, донор и акцептор должны замещать ионы основной решетки, r должно принимать дискретные значения, характеризующие решетку.

Таким образом, из $D - A$ -модели следует ожидать появления серии линий излучения, соответствующих дискретному распределению, разрешенному в данной кристаллической структуре. Никакой структуры линий не было обнаружено для излучения Zn -центра даже при самых низких температурах ($\sim 4,2^\circ K$) и наилучшем возможном разрешении. Разрешение, которого могли добиться Шионоя и др. [14] при поисках структуры линий, составляло 20 \AA/мм , что в 10 раз превышало разрешение, потребовавшееся в работе с GaP, в котором «отдельные $D - A$ -пары» были предположительно идентифицированы [33].

Дополнительным фактором, свидетельствующим против $D - A$ -модели для излучения центра Zn , служит наблюдение фотопроводимости, сопровождающей процесс люминесценции, обусловленной Zn -центром. В $D - A$ -модели энергия рекомбинационного излучения (6), очевидно, зависит от отдельных $D - A$ -пар и определяется значениями E_D и E_A . В случае излучения Zn -центра сдвиг пика излучения под влиянием соактиваторов (галогидов или Al) составляет менее 2% от максимальной энергии.

В рамках $D - A$ -модели полоса излучения Zn -центра должна представлять собой суперпозицию отдельных линий, обусловленных дискретными парами, с некоторой огибающей функцией, модулирующей их. Следовательно, собственная ширина линии не должна зависеть от температуры. Однако, как отмечалось выше (раздел 1, б), температурная зависимость ширины полосы излучения Zn -центра наблюдается и соответствует модели конфигурационных координат. В $D - A$ любое изменение ширины линии с температурой, очевидно, должно отражать новую суперпозицию индивидуально уширенных линий, а общая температурная зависимость будет совершенно отличной от следующих из модели конфигурационных координат.

Не только излучение Zn -центра не зависит от соактиватора (для галогидов и Al), но верно обратное: «характеристические свойства, связанные с соактиваторами, также не зависят от сорта активатора», как это показал Гугенстратен [34].

И наконец, очень трудно объяснить на основе $D - A$ -модели кристаллографический сдвиг пика полосы излучения центра Zn в вюртците по отношению к пику в структуре цинковой обманки.

Поскольку первые и вторые соседи в этих структурах идентичны, из модели $D - A$ -пар должны следовать одинаковые энергии, если, конечно, эти пары ответственно за излучение Zn -центра. Третьи соседи, разумеется, различаются. Однако, чтобы объяснить кристаллографический сдвиг в сторону высоких энергий, требуется, чтобы концентрация ближайших соседей была более высокой, — доказательств этого пока нет.

В то же время, как указывал Гугенстратен [35], постоянный сдвиг максимума излучения Zn -центра при добавлении Cd вместо Zn в ZnS подтверждает, что мы имеем дело с индивидуальным активатором, на который скорее влияет решетка, чем соактиватор, находящийся вблизи.

Тем не менее все приведенные выше доказательства, свидетельствующие против $D - A$ -модели для объяснения природы излучения Zn -центра, однако, не отвергают некоторого незначительного влияния соактиватора

благодаря вызываемому ими возмущению собственных функций полосы проводимости. Мы согласны с Гугенстратеном [34], что необходимость одновременного введения соактиватора, очевидно, вызывается скорее требованием общей электронейтральности кристалла, чем локальной нейтральности. Кроме того, присутствие соактиваторов (доноров), очевидно, регулирует уровень Ферми всей системы в целом.

е) Теория полей лигандов и зонная теория для $ZnS:Cu$ - и $IK-Cu$ -центров

В 1960 г. автор этой работы [1] предположил, что характерные особенности люминесценции $ZnS:Cu$ - и $IK-Cu$ -центров в $ZnS:Cu$ -системе (и в аналогичных системах типа $A^{II}B^{VI}$ с Cu , Ag и Au) связаны с d -электронами переходных металлов (группы железа) и взаимодействиями между ними и собственными состояниями кристаллической решетки. Это качественно отличалось от всех предыдущих высказываний, в которых, подобно Клазенсу [36], предполагалось, что уровни активатора каким-то образом возмущены состояниями валентной зоны. В статье [1] указывалось, что предложенная модель основывается на количественных квантовомеханических расчетах. Существенным подтверждением модели явилось объяснение люминесценции центра $IK-Cu$. Описанный подробно в ряде работ [9], [4] метод МО — ЛКАО, основанный на модификации метода Вольфсберга — Гельмгольца [37—39], был использован для вычисления собственных энергий и собственных функций в различных $A^{II}B^{VI}:Cu$ -, Ag - и Au -соединениях, в которых переходный металл замещает в решетке элемент A^{II} .

В дополнение к полному вычислению методом МО — ЛКАО мы также провели вычисление методом «валентных связей», который также опирается на метод Вольфсберга — Гельмгольца. Это второе вычисление относится к типу МО — ЛКВС: молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию орбиталей валентных связей (на лигандах). Подчеркнем, однако, что это количественные, квантовомеханические вычисления, приводящие к собственным энергиям и собственным функциям системы.

Теперь покажем, как вычисляются собственные энергии $ZnS:Cu$ - и $IK-Cu$ -центров в $ZnS:Cu$ в приближении МО — ЛКАО.

Прежде всего опишем область кристалла, которую мы при вычислениях будем считать центром. Она представляет собой ион меди, 4 ближайших к нему иона серы и 12 ионов цинка из второй координационной сферы. В принципе «центр» должен включать весь кристалл в целом с ионом меди в центре, однако практические трудности заставляют нас ограничить модель. Мы будем оперировать, насколько это возможно, количественно с собственными функциями и энергиями этих 17 ионов, составляющих центр. Влияние остального кристалла учтем, вводя потенциал, создаваемый им в центре, т. е. в приближении кристаллического потенциала (маделунговского потенциала). На фиг. 3 показаны соответствующие атомы/ионы, составляющие центр.

Предположим, что нужными нам начальными орбиталями для вычисления электронных свойств будут атомные орбитали $Cu(3d, 4s, 4p)$; $S(3s, 3p)$; $Zn(4s, 4p)$. Как будет показано, истинные орбитали центра представляют собой модификацию этих начальных орбиталей. Для того чтобы для 17 ионов центра описание было полным, нужно включить в вычисление 73 отдельные орбитали.

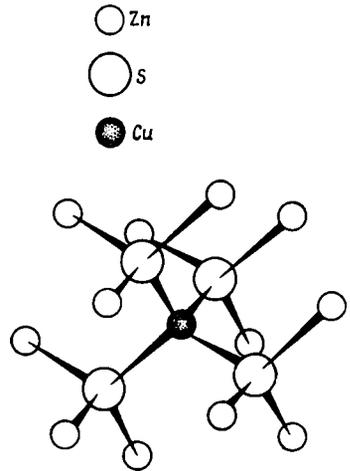
Ниже мы обсудим, как определить уровни центра, используя эту группу атомных орбиталей в качестве исходной точки. Теперь же рассмотрим вопрос о заряде ионов и, следовательно, о недостатке заряда центра. 12 ионов цинка из второй координационной сферы в нашей модели центра распределяют каждый свои электроны не только по ионам серы, находящимся в пределах центра, но и по трем другим ионам серы из внешней части кристалла. Таким

образом, на центр приходится лишь $1/4$ часть всех электронов, относящихся к ионам цинка. Тогда, если эффективная величина заряда иона меди равна q_{Cu} , а заряды ионов основной решетки равны $q_{Zn} = q_s = q$, недостаток заряда в модели центра будет составлять

$$q_{Cu} - 4q + \frac{1}{4} (12) q = (q_{Cu} - q) = \Delta q \quad (7)$$

и может быть положительным, отрицательным или равным нулю.

Число электронов (вне внутренних оболочек), принимающих участие в образовании уровней центра, выбирается в соответствии с изложенными выше соображениями. Рассмотрим нейтральный «кластер ионов решетки», состоящий из нейтрального Zn, помещаемого в начале, и нейтральных S и Zn в первой и второй координационных сферах. Нейтральному атому Zn отвечает конфигурация [A] $3d^{10}4s^2$ с 12 электронами. Каждый атом S с конфигурацией [Ne] $3s^23p^1$ дает 6 электронов. Не принимая во внимание d -электроны у ионов Zn из второй координационной сферы, приходим к выводу, что при описании центра нужно учесть 42 валентных электрона. То же самое, очевидно, получится, если рассмотреть полностью ионную картину с Zn^{2+} - и S^{2-} -ионами,



Ф и г. 3. Атомная модель изолированного дефекта (ион меди, замещающий ион цинка) — 3-Cu- и ИК-Cu-центра. Атомы, показанные на фигуре, использовались в вычислениях методом МО — ЛКАО, описанным в тексте: см. раздел 3е и уравнения (8) — (14).

Для истинного центра мы выберем нейтральный атом меди с одним недостающим электроном. Следовательно, наш 3-Cu-центр имеет 41 валентный электрон. В рамках ионной модели это будет означать, что мы имеем дело с дважды ионизированным ионом меди, т. е. с Cu^{2+} .

Для вычисления собственных энергий и собственных функций центра использовался метод «полуэмпирических молекулярных орбиталей» [37], [38]. В этом методе симметрия системы учитывается построением априори полностью симметризованных пробных волновых функций. Эти пробные функции строятся как линейная комбинация собственных функций примеси плюс симметризованная комбинация орбиталей «лигандов». Неизвестными в этих собственных функциях являются коэффициенты в линейных комбинациях. Для их нахождения решается секулярный детерминант; эта процедура позволяет одновременно определить собственные энергии центра. Матричные элементы этого детерминанта аппроксимируются с помощью «полуэмпирической» схемы.

В соответствии с методом молекулярных орбиталей выберем в качестве пробных функций те, которые составляют базис неприводимых представлений группы центра. Предполагается, что центр имеет тетраэдрическую симметрию T_d . Группа T_d имеет неприводимые представления A_1, A_2, E, T_1, T_2 (в обозначениях Малликена). Рассмотрим неприводимое представление $\Gamma^{(i)}$ группы T_d . Пусть базисные атомные орбитали разбиваются на группы, состоящие из $3d$ -орбиталей Cu; $4s$ -орбиталей Cu; $4p$ -орбиталей Cu; $3s$ -орбиталей S; $3p$ -орбиталей S; $4s$ -орбиталей Zn; $4p$ -орбиталей Zn. Для каждой группы построим комбинации орбиталей из этой группы с симмет-

рией $\Gamma^{(j)}$. Тогда общая волновая функция симметрии $\Gamma^{(j)}$ будет следующей:

$$\Psi_{\mu}^{(j)} = \sum_{\lambda} c_{\lambda\mu}^{(j)} u_{\lambda}^{(j)}. \quad (8)$$

В (8) $u_{\lambda}^{(j)}$ — комбинация атомных орбиталей из орбиталей групп, а общая волновая функция $\Psi_{\mu}^{(j)}$ — линейная комбинация таких симметризованных функций. Следует подчеркнуть, что комбинации $u_{\lambda}^{(j)}$ полностью определены симметрией (нет неизвестных констант), а $c_{\lambda\mu}^{(j)}$ — константы, которые нужно определить, решая секулярный детерминант. Далее, если любая из пяти групп атомных функций, упомянутых выше, дает несколько различных (линейно независимых) симметризованных комбинаций $u_{\lambda}^{(j)}$, они должны рассматриваться как разные функции и отдельно включаться в сумму (8). Детальные вычисления этих пробных волновых функций даны в работах [3, 4].

73 орбитали, включенные в вычисления, относятся к неприводимым представлениям:

$$\Gamma^{(\text{общ})} = 6A_1 \oplus A_2 \oplus 6E \oplus 6T_1 \oplus 12T_2. \quad (9)$$

Это означает, например, что единственная пробная функция $\Psi^{(A_1)}$ может быть взята как линейная комбинация шести функций $u_{\lambda}^{(A_1)}$:

$$\Psi_1^{(A_1)} = \sum_{\lambda=1}^6 c_{\lambda}^{(A_1)} u_{\lambda}^{(A_1)}. \quad (10)$$

Единственная пробная функция $\Psi^{(A_2)}$ полностью определена симметрией:

$$\Psi^{(A_2)} = u^{(A_2)}. \quad (11)$$

Две различные пробные функции $\Psi_1^{(E)}$ и $\Psi_2^{(E)}$ могут быть образованы, как сумма шести $u_{\lambda}^{(E)}$:

$$\Psi_{\mu}^{(E)} = \sum_{\lambda=1}^6 c_{\lambda\mu}^{(E)} u_{\lambda}^{(E)}; \quad \mu = 1, 2. \quad (12)$$

Три различные пробные функции $\Psi_{\mu}^{(T_1)}$ имеют вид

$$\Psi_{\mu}^{(T_1)} = \sum_{\lambda=1}^6 c_{\lambda\mu}^{(T_1)} u_{\lambda}^{(T_1)}; \quad \mu = 1, 2, 3, \quad (13)$$

а три функции $\Psi_{\mu}^{(T_2)}$ образуются по следующему соотношению:

$$\Psi_{\mu}^{(T_2)} = \sum_{\lambda=1}^{12} c_{\lambda\mu}^{(T_2)} u_{\lambda}^{(T_2)}, \quad \mu = 1, 2, 3. \quad (14)$$

Таким образом, привлечение соображений симметрии приводит к группировке атомных орбиталей в каждой совокупности и описанию пяти различных пробных функций уравнениями (10) — (14). Коэффициенты $c_{\lambda\mu}^{(j)}$ и спектр разрешенных энергий для каждого типа симметрии в (10) — (14) должны быть определены при нахождении собственных значений. Нужными атомными орбиталями (3d у Cu и т. д.) могут служить хартри-фоковские орбитали для свободных ионов, или уже имеющиеся в литературе, или вычисленные [3, 4] на основе программы Германа и Скилмана; каждая атомная функция затем подгоняется под линейную комбинацию орбиталей слэтеровского типа для того, чтобы каждая функция имела аналитический вид [3, 4].

В методе МО — ЛКВС атомные орбитали на каждом из четырех ближайших S группируются в гибридную орбиталь: фиг. 4, тетраэдрическая sp^3 -или σ -связь. Из четырех таких связей, которые может образовывать каждый атом S, в вычислениях учитывается лишь одна, направленная к централь-

ному иону Cu. Таким образом, вместо линейной комбинации, описываемой уравнением (1), мы имеем линейную комбинацию типа

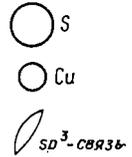
$$\Psi^{(j)} = u_{3d}^{(j)} + \alpha \chi^{(j)}, \quad (15)$$

где j означает t_2 -, a_2 - или e -состояния симметрии, $u_{3d}^{(j)}$ — орбиталь иона меди соответствующей симметрии, а $\chi^{(j)}$ — симметризованную комбинацию σ -орбиталей валентных связей. Вычисления проводятся так же, как и в методе МО — ЛКАО, и мы их приводить не будем.

Полный гамильтониан для многоэлектронной системы центра имеет вид [40]

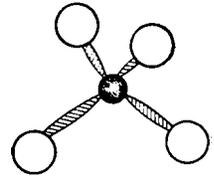
$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + v_i \right\} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (16)$$

где индекс i относится к электронам, а α — к ионам; v_i — часть потенциальной энергии i -го электрона, обу-



Ф и г. 4. Модель 3-Cu- и ИК-Cu-центра.

Использовалась при вычислениях по методу валентных связей, показаны атомы, гибридные орбитали которых использовались при вычислениях методом МО — ЛКВС, описанным в тексте (раздел 3е; уравнение (15)).



словленная всем кристаллом, кроме центра, т. е. потенциал Маделунга [41]. Уравнение (16) записано в атомных единицах. Теперь определим «наилучшие» волновые функции типа (10) — (14), т. е.

$$\Psi^{(j)} = \sum_{\lambda} c_{\lambda\mu}^{(j)} u_{\lambda}^{(j)}, \quad (17)$$

где $u_{\lambda}^{(j)}$ — известные линейные комбинации атомных орбиталей с учетом симметрии, а $c_{\lambda\mu}^{(j)}$ — константы. Волновые функции типа (17) определяются вариационным методом, теория которого разработана Рутаном [42].

Наилучшие волновые функции $\Psi_{\mu}^{(j)}$, определяемые в нашем случае уравнениями (10) — (14), должны удовлетворять уравнению

$$\delta \langle \Psi_{\mu}^{(j)} | \mathcal{H} | \Psi_{\mu}^{(j)} \rangle = 0, \quad (18)$$

сводящемуся к условию

$$\langle \Psi_{\mu}^{(j)} | \Psi_{\mu'}^{(j)} \rangle = \delta_{\mu\mu'}. \quad (19)$$

Подставляя (17) в (18) и (19), получаем совокупность уравнений типа [43]

$$\sum_{\lambda} c_{\lambda\lambda'}^{(j)} [\mathcal{H}_{\lambda\lambda'}^{(j)} - E_{\lambda}^{(j)} G_{\lambda\lambda'}^{(j)}] = 0, \quad (20)$$

где

$$\mathcal{H}_{\lambda\lambda'}^{(j)} \equiv \langle u_{\lambda}^{(j)} | \mathcal{H} | u_{\lambda'}^{(j)} \rangle, \quad (21)$$

а

$$G_{\lambda\lambda'}^{(j)} \equiv \langle u_{\lambda}^{(j)} | u_{\lambda'}^{(j)} \rangle. \quad (22)$$

Величины (22) называются групповыми интегралами перекрытия и, очевидно, включают линейные комбинации атомных интегралов перекрытия. Как показал Рутан [42, 43], матричные элементы (21) сами являются билинейными в отношении неизвестных коэффициентов $c_{\lambda\mu}^{(j)}$. Следовательно, в принципе уравнение (12) должно решаться методом итера-

ций. Состояние вычислений в теории полей лигандов не совсем удовлетворительно [44]. Поэтому в данной работе матричные элементы гамильтониана будут аппроксимированы. Одновременно вычислим групповые интегралы перекрывания точно.

Сущность полуэмпирического метода заключается в использовании экспериментальных данных для оценки матричных элементов (21): $\mathcal{H}_{\lambda\lambda}^{(j)}$ и $\mathcal{H}_{\lambda\lambda'}^{(j)}$ [46]. Приближение, которым мы воспользуемся, сводится к уравнению

$$\mathcal{H}_{\lambda\lambda}^{(j)} = -\epsilon_{\lambda}^{(j)}(q) + \alpha_M(qe)^2/d, \quad (23)$$

где $-\epsilon_{\lambda}^{(j)}$ — энергия ионизации одного электрона с данной орбитали иона, атомные орбитали которого используются для конструирования симметризованной функции $u_{\lambda}^{(j)}$. Энергия ионизации параметрически зависит от заряда иона q . Мы использовали средние энергии для конфигураций и, когда было нужно, интерполировали их для дробных зарядов. Второй член в (23) представляет собой маделунговскую энергию для решетки с зарядом q и межионным расстоянием d .

Для педиagonalных элементов мы использовали соотношение

$$\mathcal{H}_{\lambda\lambda'}^{(j)} = -K [\mathcal{H}_{\lambda\lambda}^{(j)} \mathcal{H}_{\lambda'\lambda'}^{(j)}]^{1/2} G_{\lambda\lambda'}, \quad (24)$$

где — константы K обычно находятся в области $1 < K < 2$. В уравнениях (23) и (24) нашла свое отражение «магическая формула» Малликена [45].

Здесь уместно подчеркнуть, что в уравнения (23) и (24) входят 3 параметра: K и эффективные заряды $q_{Zn} = q_S$ и q_{Cu} . Представляется удобным выразить результаты вычисления в величинах K , q_{Zn} и $\Delta q = q_{Zn} - q_{Cu}$.

При изложенных выше предположениях относительно матричных элементов уравнения (20) сводятся к совокупности однородных линейных алгебраических уравнений для $c_{\lambda\lambda'}^{(j)}$, поскольку матричные элементы уже больше не зависят от них, как это было вначале. Чтобы существовало решение, детерминант должен быть равен нулю, т. е.

$$\| \mathcal{H}_{\lambda\lambda'}^{(j)} - E_{\lambda}^{(j)} G_{\lambda\lambda'}^{(j)} \| = 0. \quad (25)$$

Очевидно, для каждого неприводимого представления Γ^j должен существовать свой детерминант. Его размерность зависит от j , т. е. от числа независимых $u_{\lambda}^{(j)}$ для данного j в суммах (10) — (14). Для каждого состояния отдельные корни уравнения (25) представляют собой разрешенные собственные энергии при данной симметрии. Для наших состояний находим:

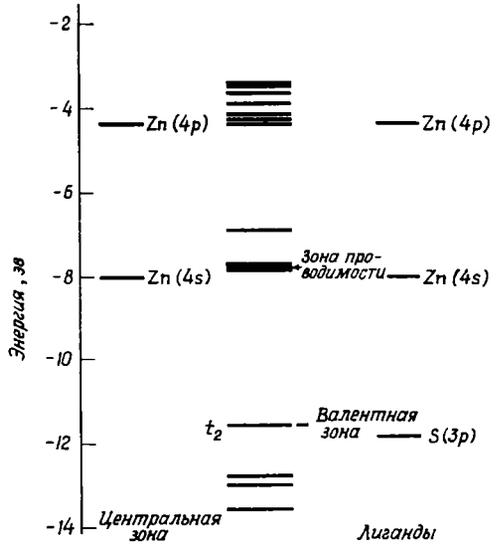
- A_1 : 6 корней;
- A_2 : 1 корень;
- E : 6 корней (каждый дважды);
- T_1 : 6 корней (каждый трижды);
- T_2 : 12 корней (каждый трижды).

Кластер ионов решетки. Чтобы оценить положение локализованных уровней по отношению к валентной и проводящей зонам, были также проведены вычисления для кластера, у которого в центре располагается нормальный катион решетки. Энергетические уровни, получающиеся в результате такого вычисления, образуют две группы, соответствующие валентной и проводящей зонам в кристалле. Как и следовало ожидать, волновые функции нижней группы уровней состоят главным образом из анионных орбиталей, а катионные орбитали входят преимущественно в волновые функции верхних уровней. Расстояние между уровнями внутри группы меньше расстояний между группами. Это большое расстояние соответствует ширине запрещенной зоны. Конечно, это только грубое приближение к действительной ширине запрещенной зоны, так как мы не проводили расчета зон. В пределе, включая неограниченное число соседей в кластере, мы должны

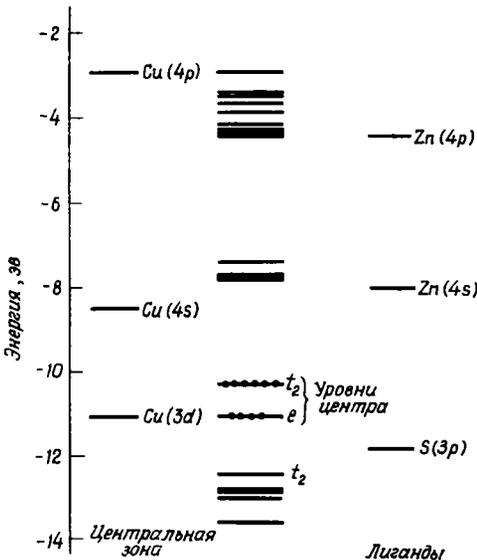
получить истинные значения для энергий зон. Сравнивая спектр энергетических уровней для примесного центра и основного иона решетки, мы можем получить приближенное положение локализованных уровней по отношению к зонам основной решетки.

Ф и г. 5. Вычисленные методом МО — ЛКАО собственные энергии кластера основных ионов.

Кластер состоит из группы атомов, изображенных на фиг. 3, но с обычным цинком в центре вместо меди. С левой стороны фигуры — энергетические уровни центрального иона (Zn), с правой — энергетические уровни лигандов. Средняя колонка — энергетические уровни, вычисленные методом МО — ЛКАО (раздел 3е). Отметим идентификацию уровней валентной зоны и зоны проводимости. Эти уровни необходимы для того, чтобы разместить уровни «центра» в запрещенной зоне. Значения параметров, использованных при вычислениях, даны в тексте. Энергетическая шкала та же самая, что и на фиг. 6.



Вычисленные уровни представлены на фиг. 5. Они получены для тех же самых значений параметров K и q_{Zn} , какие использовались при расчетах, связанных с центром в $ZnS : Cu$; эти параметры будут даны ниже.



Ф и г. 6. Вычисленные методом МО — ЛКАО собственные энергии для 3-Cu и ИК-Cu-центров в $ZnS : Cu$ (см. фиг. 3 с изображением модели).

Как и на фиг. 5, энергетические уровни центрального иона приведены слева, а уровни лигандов — справа. Центральная колонка — результирующая, здесь также указаны заселенности электронов (следует обратить внимание на отсутствие электрона на t_2 -орбитали). Значения параметров, использованных при вычислениях, приведены в тексте. Энергетическая шкала та же самая, что и на фиг. 5.

На фигуре видно хорошее распределение энергетических уровней; ширина запрещенной зоны в ZnS может быть найдена из расстояния между самым верхним занятым уровнем и наинизшим незаселенным. Полученное значение, равное 3,75 эВ, хорошо согласуется с наблюдаемым.

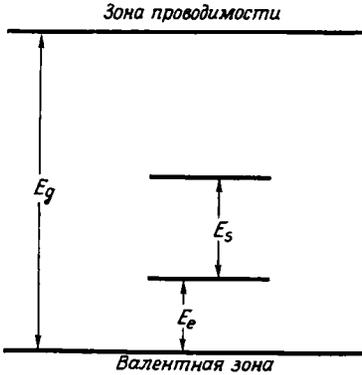
Центры в $ZnS : Cu$. При проведении вычислений для Cu-центра мы рассматривали параметры K , q_{Zn} и $\Delta q \equiv q_{Cu} - q_{Zn}$ как переменные, которые

необходимо изменять до тех пор, пока не получится оптимальное соответствие с экспериментом.

При расчетах для ZnS : Cu использовались следующие значения параметров:

$$K = 2,30; \quad q_{\text{Zn}} = 1,00; \quad \Delta q = 0. \quad (26)$$

Как упоминалось, эти же значения параметров использовались при вычислении для кластера ионов решетки в ZnS. На фиг. 6 показано положение



Фиг. 7. Схематическое изображение результатов расчета собственных энергий Cu-центров в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ методом МО — ЛКАО.

В этой схеме положение уровней центра в запрещенной зоне получено из расчетов для кластера основных ионов. Таким образом, сводя вместе результаты, представленные на фиг. 5 и 6 (центральные колонки), можно определить положение t_2 - и e -уровней в запрещенной зоне.

ние энергетических уровней. Заметим, что на верхнем t_2 -уровне находится 5 электронов, при максимально возможном числе 6, т. е. в t_2 -оболочке имеется одна дырка.

В табл. 1 даны собственные энергии состояний различной симметрии, как для кластера ионов основной решетки ZnS, так и для Cu-центра в ZnS. Эти значения нанесены на фиг. 5, 6 и 8.

Таблица 1

Вычисленные значения энергий уровней для кластера основных ионов в ZnS¹ и для Cu-центра в ZnS²

Кластер ионов решетки			Cu-центр в ZnS			Кластер ионов решетки			Cu-центр в ZnS		
Симметрия	Энергия	N	Симметрия	Энергия	N	Симметрия	Энергия	N	Симметрия	Энергия	N
E	-3,23	0	E	-3,22	0	T_1	-6,25	0	T_1	-6,25	0
T_2	-3,42	0	T_2	-3,36	0	T_2	-12,08	6	T_2	-9,46	5
T_1	-3,62	0	T_1	-3,62	0	A_1	-14,17	2	E	-10,30	4
A_2	-4,11	0	A_1	-4,11	0	E	-14,20	4	T_2	-12,61	6
E	-4,35	0	E	-4,34	0	T_1	-14,45	6	A_1	-14,02	2
T_2	-4,53	0	T_2	-4,44	0	T_2	-14,52	6	E	-14,34	4
T_1	-4,76	0	T_1	-4,76	0	T_2	-17,93	6	T_1	-14,45	6
E	-5,11	0	E	-5,11	0	E	-17,95	4	T_2	-14,81	6
T_2	-5,59	0	T_2	-5,55	0	T_2	-22,22	6	A_1	-22,67	2
A_1	-5,74	0	A_1	-5,74	0	A_1	-22,81	2	T_2	-23,28	6
T_2	-6,15	0	T_2	-6,11	0						

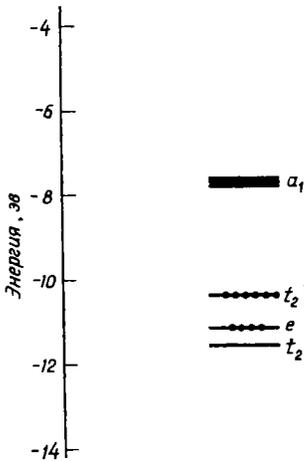
¹ Вычисленные значения энергий уровней для кластера основных ионов в ZnS. Приведены все вычисленные уровни. $K = 2,30$, $Q = 1,00$, $\Delta Q = 0$. Запрещенная зона находится между самым верхним заполненным T_2 -уровнем и самым нижним незаполненным (симметрии T_2); следует обратить внимание на большое число уровней проводимости в небольшой энергетической области.

² Вычисленные значения энергий уровней для Cu-центра в ZnS. $K = 2,30$, $Q = 1,00$, $\Delta Q = 0$. Как в (1), так и в (2) симметрия соответствует неприводимым представлениям группы T_d . Энергия — в эв. В колонке N указывается число электронов, занимающих уровень. В (1) и (2) использована одна и та же энергетическая шкала. Положение уровней центра T_2 и E в запрещенной зоне определено путем прямого сравнения результатов расчета для кластера основных ионов в ZnS и для Cu-центра в ZnS.

На фиг. 7 схематически показаны уровни, определяющие три энергетические разности: E_g — ширину запрещенной зоны; E_s — расщепление между уровнями e и t_2 (часто обозначаемое « $10 Dq$ » [38, 39]) и E_e — разность между энергиями e -уровня и верхней границей валентной зоны. Для Cu-центра в ZnS эти значения приведены в табл. 1. Следует заметить, что, используя значения параметров из (26), мы получили очень хорошее согласие с экспериментом (табл. 3).

ж) Рассмотрение теории полей лигандов и зонной теории

Вычисленные собственные состояния для Cu-центра в ZnS, для которого мы попытались добиться оптимального решения, очень хорошо согласуются с экспериментом. Волновые функции в этой системе также оказываются вполне разумными. В частности, локализованные e - и t_2 -уровни



Ф и г. 8. Собственные состояния центров 3-Cu и ИК-Cu: вычисления методом МО — ЛКАО.

Положения t_2 - и a_1 - (края полосы) уровней взяты из вычислений для кластера основных ионов. Другие уровни получены из вычислений для центра (фиг. 6). Особо следует обратить внимание на большое число уровней вблизи a_1 (уровни проводимости). Они могут рассматриваться как «возбужденные состояния» центра.

(фиг. 8) оказываются построенными преимущественно с помощью $3d$ -орбиталей меди. Отметим, что нижнее состояние представляет собой почти чистую $3d$ -орбиталь меди, к которой практически не примешиваются орбитали соседей. Собственная функция t_2 -уровня (верхнего состояния иона Cu^{2+} , содержащего одну дырку) содержит значительную долю s - и p -характера благодаря примеси орбиталей соседних ионов серы. Эта примесь может быть причиной того, что эти состояния оказываются каким-то образом сильно связанными с валентными зонами решетки, несмотря на значительное энергетическое расстояние между ними. Если этот результат подтвердится при более точных вычислениях, его можно связывать с хорошо известной способностью этих центров принимать участие в процессах переноса энергии. Известно, что процессы возбуждения и тушения спектров люминесценции и фотопроводимости в этих системах тесно связаны, и возможно, вероятности этих и подобных им процессов обусловлены особенностями волновых функций.

Представляют интерес следующие приближенные заключения относительно характера волновых функций. E -состояние центра приблизительно на 92% состоит из $3d$ (e)-волновой функции меди, а оставшаяся часть примерно из равных частей 3 p -состояния серы и 4 p -состояния ионов Zn из второй координационной сферы. t_2 -состояние на 60% состоит из волновой функции $3d$ (t_2) меди, на 35% из примесей 3 s - и 3 p -состояний серы, а остальное обусловлено примесью 4 s - и 4 p -состояний цинка из второй координационной сферы. Эти величины, определенные нами из вычислений методом МО —

ЛКАО, в грубом приближении совпадают с величинами, найденными Дитцем и др. [21] экспериментально для $ZnO : Cu$. Результаты наших вычислений по методу МО — ЛКВС существенно не отличаются от приведенных, хотя они и более удобны, так как содержат меньшее число членов в разложении функций.

Дополнительным подтверждением деталей волновых функций, полученных с помощью теории полей лигандов и зонной теории, могут явиться такие эксперименты, как электронный спиновый резонанс, эффект Зеемана и др.

Вернемся к рассмотрению люминесценции 3-Cu-центра. Мы придерживаемся той точки зрения, что люминесценция 3-Cu-центра связана с переходами, в которых принимает участие уровень t_2 . Все имеющиеся эксперименты подтверждают этот вывод. Температурная зависимость поляризации излучения 3-Cu-центра в гексагональном $ZnS : Cu$ может отражать появление небольших расщеплений, связанных с действием кристаллического поля, аксиальных напряжений и т. д. Эти тонкие эффекты пока еще не могут быть вычислены непосредственно с помощью теории МО — ЛКАО; поэтому привлечем теорию возмущений. В «нормальном» состоянии t_2 -уровень заполнен электронами таким образом, что переход $t_2 \rightarrow$ возбужденное состояние центра (или зона проводимости) обуславливает фотопроводимость. То же относится и к переходу $e \rightarrow$ возбужденное состояние при 3650 Å. Связь между фотопроводимостью и люминесценцией в этой модели очевидна: свободный электрон должен быть захвачен на возбужденное состояние центра, откуда он может легко излучиться снова или рекомбинировать с дыркой, находящейся на уровне t_2 .

Ширина полосы излучения 3-Cu-центра в этой модели является собственной шириной, обусловленной отчасти рекомбинацией между локализованной дыркой (на t_2 -уровне центра) и электроном, находящимся или в зоне проводимости или на очень диффузном возбужденном уровне центра. Другой вклад в собственную ширину полосы излучения 3-Cu-центра связан с совокупностью «возбужденных состояний» центра — почти все они могут участвовать в излучательном рекомбинационном процессе.

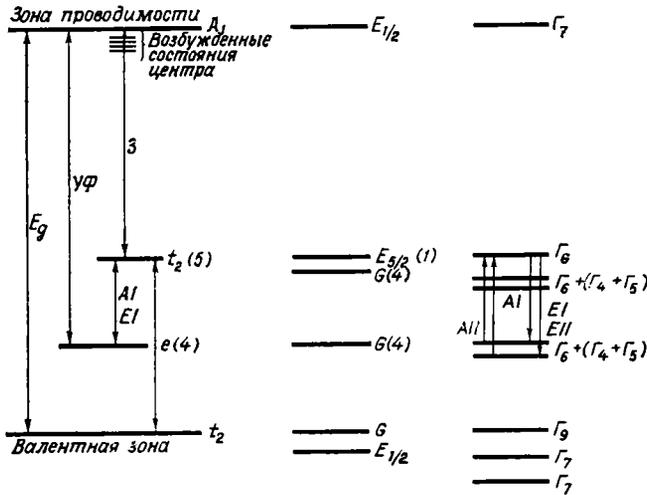
Из-за «размазанности» возбужденных состояний центра может оказаться, что далекие доноры (т. е. ионы Al, находящиеся на расстоянии 50—100 Å) вызовут слабое возмущение зоны проводимости и собственных функций возбужденных состояний. Это может явиться причиной сдвига и других явлений, связанных с влиянием соактиваторов на полосу излучения 3-Cu-центра. Как и ван Гул [6], мы в нашей модели считали этот эффект незначительным.

При объяснении явлений сдвига и изменения времени жизни, происходящих в процессе затухания, в $D - A$ -модели предполагалось, что энергия зависит от времени полурекомбинации $\tau_{DA}(E)$ и плотности состояний $\rho_{DA}(E)$ беспорядочно распределенных пар $D - A$. Эти же самые математические допущения можно сделать для модели полей лигандов и зонной теории. Мы имеем «дискретное» конечное состояние — t_2 -уровень центра и большое число возбужденных состояний центра, распределение которых описывается функцией $\rho_{\text{возб}}(E)$. Поскольку матричные элементы для любых излучательных переходов должны зависеть от вида собственных функций, мы снова рассмотрим феноменологически (т. е. на основе кинетики) зависимость времени рекомбинации от энергии излучения. В любом случае произведение $\rho(E) \tau(E)$ определяет интенсивность излучения при E . В нашей модели $\rho(E) \tau(E)$ уменьшается от значений на краю полосы (максимум E), в то время как τ зависит от особенностей собственных функций, в результате чего $\rho(E) \tau(E)$ оказывается убывающей функцией от E ; отсюда ясно, что аргументы, следующие из кинетических рассмотрений, не дают возможности судить о том, какая из моделей правильная.

По мнению автора, на повестку дня должны быть поставлены следующие вопросы, связанные с 3-Cu- и ИК-Cu-центрами в $ZnS : Cu$:

1. Подтверждение прямыми экспериментальными измерениями того факта, что идентичное t_2 -состояние является одновременно верхним состоянием для перехода, обуславливающего излучение ИК-Cu-центра, и конечным состоянием для процесса излучения центра З-Cu.

2. Положение соактиватора относительно Cu. Когда это будет выяснено, окажутся возможными точные вычисления эффектов возмущения волновых функций возбужденных состояний центра соактиваторами.



Ф и г. 9. Эмпирическая энергетическая схема в рамках теории поля лигандов и зонной теории для Cu-центра в ZnS, основанная на теоретических расчетах методом МО — ЛКАО.

Левая колонка: идентификация различных наблюдаемых переходов, связанных с центром, включая излучение З-Cu-центра и различные переходы для ИК-Cu-центра (см. раздел 3). По существу, это — схема, предложенная автором в 1960 г. [1]. Центральная колонка: уровни центра, полученные с учетом спин-орбитального расщепления в структуре сфалерита. Правая колонка: идентификация различных переходов для центра К-Cu Бросером и сотрудниками [10].

На фиг. 9 представлена эмпирическая энергетическая схема зон и уровней в поле лигандов для З-Cu- и ИК-Cu-центров в ZnS : Cu. С незначительными изменениями она соответствует схеме, предложенной авторами [1]. В табл. 3, помимо некоторых данных, объяснены обозначения символов, встречающихся на фиг. 9.

4. Г-Cu-ЦЕНТР В ZnS

Химические исследования ван Гула с сотрудниками [5] и других [6] подтвердили тот вывод, что люминесценция Г-Cu-центра в ZnS возникает тогда, когда отношение количеств активатора и соактиватора удовлетворяет соотношению $[A]/[C] > 1$. Эти работы наряду с исследованиями Ризля с сотрудниками по обратимым и необратимым преобразованиям зелено-голубого центра привели к предположению, что Г-Cu-центр представляет собой ассоциацию, состоящую из иона меди, замещающего ион основной решетки, и интерстиционного иона меди [48]. Это, очевидно, имеет место для кубических кристаллов ZnS. Наиболее вероятными интерстиционными позициями для второго иона меди, если считать, что другой ион меди находится в начале (0, 0, 0) являются позиции $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(1/2, 0, 0)$. Эти положения неэквивалентны (b и c при симметрии T_d^2 [49]), и в настоящее время не представляется возможным сделать выбор между ними.

Наличие оси у центра в кубическом кристалле указывает на возможность наблюдения поляризации излучения центра Г-Cu в кубическом ZnS [50].

В гексагональных кристаллах $ZnS : Cu$ изучено множество различных свойств, связанных с полосой излучения Γ -Cu-центра (пик при 4500 \AA), таких, как ширина полосы, температурные изменения, кристаллическая структура, связь с фотопроводимостью и т. д. [14, 28]. Мы их здесь не будем анализировать так же тщательно, как это проделывали для $Z-Cu$ -полосы.

Особый интерес представляет вопрос о передаче энергии между центрами $Z-Cu$ и Γ -Cu [51]. Для этого желательно разделить зависящую и не зависящую от температуры передачи энергии; но по этой важной проблеме работ пока еще нет [2].

Укажем также на очень важное противоречие, которое требует скорейшего решения, так как с этим связаны представления о геометрической модели Γ -Cu-центра. Как отмечалось, химические исследования указывают на наличие анизотропного центра с осями, направленными вдоль [111] или [100]. Но Лемпицкий не обнаружил никакой поляризации флюоресценции Γ -Cu-центра в своих кубических кристаллах [17]. Это открытие явно противоречит модели, полученной на основе химических исследований, и без решения этого вопроса невозможна дальнейшая работа (Шионоя нам сообщил, что поляризацию он наблюдал, но подробности пока не известны [52]).

Ясно, что следующим этапом теоретической работы, когда уже решен вопрос относительно геометрии, будет разъяснение эмпирической, затем теоретической схемы уровней, как это было проделано для $Z-Cu$ -центра. Эта работа позволит решить более сложные вопросы, связанные с передачей энергии.

5. Γ -SA и K-Cu-ЦЕНТРЫ В ZnS

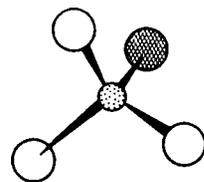
Бегло рассмотрим эти два центра, которые представляют интерес, так как комбинированные исследования методом электронного спинового резонанса и химическим методом привели к вполне определенной геометрической модели центра. По этим центрам имеется также достаточное количество работ по оптике и исследованию явлений переноса (проводимости, фотопроводимости). Однако до сих пор нет ни количественного теоретического анализа, ни корреляции между различными эффектами (оптическими, явлениями переноса и резонанса) и потому нет уверенности в законченности модели.

Было высказано предположение, что Γ -SA-центр, обычно наблюдаемый в ZnS при $[A]/[C] > 1$, представляет собой «ассоциацию» цинковой вакансии с галлоидом или трехвалентным соактиватором, замещающим один из четырех ближайших ионов серы [53]. В этой модели центр обладает аксиальной симметрией, и было предложено для описания процессов поглощения-излучения привлечь модель локализованного диполя. Тогда излучение Γ -SA-центра должно быть поляризовано, а поляризация испускаемого излучения должна зависеть от поляризации поглощаемого излучения, так как процесс происходит внутри самого центра и при этом не образуются свободные электроны и дырки. Кода и Шионоя [54] наблюдали поляризационные эффекты, согласующиеся с этой моделью. Другие авторы [55] также наблюдали экспоненциальное затухание излучения этого центра после прекращения возбуждения (постоянные времени равны $\tau_{SA} \sim 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ при $T = 77^\circ \text{ K}$ и $\tau_{SA} \sim 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$) при комнатной температуре, что подтверждает дискретный характер локализованных уровней центра, ответственного за излучение SA-центра. Эти авторы также изучали температурную зависимость ширины полосы излучения SA-центра и нашли, что в данном случае применима простая модель конфигурационных координат, приводящая к фоновой энергии (для связанных фононов в возбужденном электронном состоянии), равной $2,9 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ ($= 0,012 \text{ эв}$), которую они отнесли к локальным колебательным модам, связанным с волновыми функциями возбужденных состояний.

Шнейдер и др. [56] наблюдали электронный спиновый резонанс возбужденного SA-центра. Эти авторы обнаружили сигнал, который, как они пола-

гают, обусловлен дыркой, возникающей в центре при облучении. Дырка, очевидно, захватывается одним атомом серы при низких температурах, но распределяется по трем эквивалентным связям серы при высоких температурах. Вероятно, это дырочное состояние является основным состоянием для электронного перехода, обуславливающего излучение SA-центра. Изменение в локализации дырки может быть хорошо связано с различными оптическими свойствами излучения этого центра, но таких экспериментов, проясняющих суть дела, пока нет. Сэмилсон и Лемпицкий [57] опубликовали работу по флюоресценции и термолюминесценции в кубических кристаллах $ZnS : Cl$. Они не привели никаких сведений о поляризации, но, очевидно, они и не ставили своей целью ее обнаружить, так как Шионоя и др. поляризацию наблюдали. Авторы предложили эмпирическую схему уровней по модели Шёна — Клазенса, которая в грубом приближении совпадает со схемой Коды и Шионоя [54].

В настоящее время также нет таких работ по вычислению собственных энергий и собственных функций SA-центра, кроме качественных предложений Коды и Шионоя относительно того, какую форму должна иметь



Ф и г. 10. Атомная модель голубого «самоактивированного» центра.

Вакансия цинка компенсируется хлором, замещающим один из ближайших к цинку ионов серы (см. раздел 5).

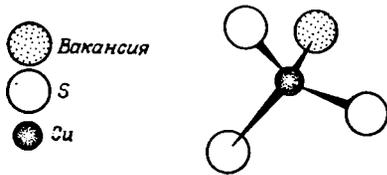
собственная функция в методе МО — ЛКАО, если исходить из теоретико-групповых представлений для центра с симметрией C_{3v} (фиг. 10).

Со времени первого наблюдения Фрелихом [58] флюоресценции «красного» центра в ZnS интенсивно изучается химия К-Cu-центра. К-Cu-центр обычно появляется, когда $[A]/[C] < 1$. В настоящее время имеются доказательства того, что существует несколько центров, ответственных за красное излучение: один из них, представляющий ион меди без каких-либо соактиваторов, обуславливает К-Cu-излучение, в то время как центры, образующиеся при участии индия в качестве соактиватора, обуславливают К-Cu-, In-излучение. Некоторые авторы полагают, что К-Cu-центр представляет собой ион меди, замещающий цинк, связанный с вакансией серы, а К-Cu-, In-центр — ассоциацию иона меди, замещающего цинк, с индием, замещающим ион основной решетки в первой координационной сфере [5, 6].

Дилеман и др. [59] провели очень тщательную корреляцию между данными по электронному спиновому резонансу и оптическому поглощению, эмиссии, термолюминесценции и проводимости. Ясно, что такой способ — почти идеальное «микроисследование» внутренней электронной структуры и ее заряда в тех системах, где он может быть применен. Большую часть своей работы Дилеман и др. выполнили для К-Ag-центра в порошке фосфора $ZnS : Ag$, поэтому нет абсолютной уверенности, что все их результаты можно перенести на системы, содержащие К-Cu-центры. Исследователи обнаружили, что системы $ZnS : Ag$, Cu или Au дают одинаковое «оранжевое» излучение, но автор призывает к осторожности при переходе от одной системы к другой. Работа по резонансу — важное доказательство того, что К-Ag-центр представляет собой ассоциацию иона серебра, замещающего цинк, с ближайшей вакансией серы. В невозбужденном состоянии спиновый резонанс не наблюдается. Возбужденный К-Ag-центр имеет один неспаренный спин ($S=1/2$), принадлежащий аксиальному центру, ось которого направлена вдоль [111]. До возбуждения центр непарамагнитен и его заряд по отношению

к решетке, равный $+1$, очевидно, обусловлен заменой нейтральной пары $Zn^{2+} - S^{2-}$ одним ионом $(Ag, d^{10})^+$, замещающим ион цинка. Возбуждение сводится к захвату этой системой электрона, который может наблюдаться с помощью резонанса. Вероятно, можно представить, что электрон попадает на s -орбиту Ag^+ , и конфигурация центра становится $d^{10}s$. В этой модели электрон может быть взят с глубоких акцепторных уровней, возможно, даже с глубоких d -уровней другого такого же $(Ag_{Zn}V_S)$ -центра. Во всяком случае, авторы полагают, что излучение центра $K-Ag$ обусловлено рекомбинацией этого захваченного электрона с дыркой в валентной зоне; такое описание соответствует эмпирической схеме уровней Лэмба — Клика.

Количественная информация о $K-Cu$ -центре в $ZnS:Cu$ была недавно получена Шионой и др. [60]. Они изучали поляризацию излучения



Ф и г. 11. Атомная модель центра, содержащего медь, ответственного за красную люминесценцию: медь, замещающая цинк, с ближайшей вакансией серы (см. раздел 5).

$K-Cu$ -центра, включая возбуждение и излучение. Исследуя зависимость поляризации излучения $K-Cu$ -центра от поляризации возбуждения (которая неодинакова в различных областях спектра возбуждения излучения $K-Cu$ -центра), они подтвердили геометрическую модель $(Cu_{Zn}V_S)$ -центра. На основе поляризационных характеристик авторы заключили, что данному случаю лучше соответствует эмпирическая схема энергетических уровней, отличная от схемы Лэмба — Клика, которую предложили Дилеман и др. Они выдвинули модель локализованного центра с дискретным распределением уровней в запрещенной зоне и соответствующей симметрией, которая позволила бы рассчитывать поляризационные характеристики излучения и возбуждения. Эти авторы не обнаружили поляризации излучения $K-Cu$ -центра при возбуждении излучением из полосы в решетке (334 нм), в то время как возбуждение излучением, отвечающим полосам $K-Cu$ -центра при 405 , 365 и 350 нм , приводит к различным поляризационным эффектам.

Схема уровней, предложенная этими авторами, представляет собой модификацию модели $3-Cu$ -центра в теории поля лигандов и зонной теории, когда в начале координат помещается ион с заполненной оболочкой (d^{10}). Затем они полагают, что возбуждение переводит один электрон в возбужденное состояние центра (на $4s$ -орбиталь?), в результате чего образуется одна дырка в состоянии a_1 для конфигурации d^9 . Не совсем ясно, каким образом эта модель согласуется с данными по спиновому резонансу. В этой картине излучение центра $K-Cu$ обусловлено излучательной рекомбинацией возбужденного электрона с дыркой, находящейся в состоянии a_1 .

Ключевым вопросом является отсутствие поляризации излучения $K-Cu$ -центра при возбуждении (поляризованным или неполяризованным) излучением из области 334 нм . Автор высказал предположение, что это может служить доказательством справедливости для данного случая схемы уровней Лэмба — Клика. Так, если переход, связанный с излучением $K-Cu$ -центра, представляет собой рекомбинацию электрона с возбужденного состояния центра ($d^{10}s$) с дыркой из валентной зоны, то никакой поляризации и не должно быть. Наблюдаемые же поляризационные эффекты при более низких энергиях возбуждения могут быть обусловлены различными мелкими акцепторными состояниями, связанными с центром (т. е. дырочными состояниями на трех оставшихся σ -связях, которые Cu может образовать с S). Эти мелкие дырочные состояния будут обладать свойствами локализации, а симметрия C_{3v} допускает поляризацию.

По мнению автора, разрешить сомнения можно в том случае, если удастся создать К-Си-центр в гексагональном кристалле ZnS : Cu. Если к нему применима модель Лэмба — Клика, то температурная зависимость поляризации излучения К-Си-центра должна в некоторой температурной области подчиняться правилу (1) при энергетическом расщеплении между состояниями Г и Г₇ в валентной зоне, равном δ. Другим способом испытания может служить наложение неаксиальных напряжений на кубический кристалл ZnS : Cu, на котором Шионоя и др. выполняли свою работу по поляризации. Такие напряжения вызовут зависящую от напряжений поляризацию излучения К-Си-центра даже в собственной полосе возбуждения кристалла. Эту зависимость от напряжения можно будет скоррелировать с вызываемыми одновременно зависящими от напряжений эффектами на краю полосы.

6. ТЕОРИЯ ПОЛЕЙ ЛИГАНДОВ И ЗОННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛОВ

A^{II}B^{VI}: Cu, Ag, Au

В настоящее время физически невозможно описать все свойства кристаллов A^{II}B^{VI}: Ag, Au, Cu. Достаточно сказать, что во всех соединениях A^{II}B^{VI} имеются аналоги всех центров, рассмотренных в ZnS : 3-Cu;

Таблица 2

Си-центры в соединениях A^{II}B^{IV}. Сводка экспериментальных и вычисленных значений энергетических расстояний для некоторых A^{II}B^{VI}: Си-центров. Экспериментальные данные взяты из различных источников, поэтому приведенные данные не совсем согласованы, так как измерения проводились при разных температурах. Обозначения различных энергетических величин, табулированных здесь, те же, что и на фиг. 7. Крайняя правая колонка (в ряду для экспериментальных значений) отражает наблюдаемую люминесценцию, которая во всех случаях (когда она обнаружена) соответствует зеленой люминесценции в ZnS : Cu (фиг. 9). Отметим, что единственным центром, для которого определены «оптимальные» значения параметров, является ZnS : Cu (см. текст)

Центр	Q	ΔQ	K	E _g (эв)	E _g (эв)	E _c (эв)	E _g - (E _e ⁻ + E _s)
ZnO : Cu (эксп.)				3,42 ¹		0,71 ³	
(выч.)	0,8	0	1,064	3,1	0,83	0,71	1,56
ZnS : Cu (эксп.)				3,78 ²	0,49	0,85 ⁴	2,41 ⁶
(выч.)	1,00	0	2,30	3,75	0,48	0,77	2,50
ZnSe : Cu (эксп.)				2,83 ¹			1,95 ⁷
(выч.)	0,8	0	1,04	2,6	0,66	0,55	1,4
ZnTe : Cu (эксп.)				2,39 ¹			1,47 ⁸
(выч.)	0,8	0	1,04	2,2	0,41	0,62	1,17
CdS : Cu (эксп.)				2,58 ¹		0,76 ⁵	1,18 ¹⁰
(выч.)	0,8	-0,1	1,05	2,5	0,66	0,67	1,17

¹ 4,2° К. По Reynolds D. C., Litton C. W., Collins T. C., Phys. stat. sol., 9, 645, 1965; *ibid.* 12, 3, 1965.

² 77° К. По Birman J. L., Samelson H., Lempicki A., G.T.E. Res. and Devel. Jnl., 1, 1, 1961.

³ 4,2° К. По Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yariv A., Phys. Rev., 132, 1559, 1963.

⁴ 4,2° К. По Broser I., Maier H., Schulz H., Phys. Rev., 140A, 2135, 1965.

⁵ 80° К. По Broser, Schulz H. J., J. Electrochem. Soc., 108, 545, 1961.

⁶ 77° К. По S. Shionoja, Kobayashi T., Koda T., J. Phys. Soc. Japan, 20, 2046, 1965.

⁷ 25° К. По Halstead R. E., Aven M., Coghill H. D., J. Electrochem. Soc., 112, 177, 1965.

⁸ 25° К. По Halstead R. E., Aven M., Coghill H. D., J. Electrochem. Soc., 112, 177, 1965.

⁹ 4,2° К. По Broser I., Maier H., Schulz H., Phys. Rev., 140 A, 2135, 1965.

¹⁰ 80° К. По Halstead R. E., Aven M., Coghill D. H., J. Electrochem. Soc., 112, 177, 1965.

ИК-Cu; Г-Cu; К-Cu, К-Cu, In; SA. Ясно, что теория полей лигандов и зонная теория должны сыграть решающую роль в создании количественной теории этих центров.

В табл. 2 представлена сводка некоторых предварительных результатов по работам в $A^{II}B^{VI}$: Cu для 3-Cu-центров, полученных Вальтером и автором с помощью метода МО — ЛКАО. Очевидно, что во всех случаях можно добиться хорошего согласия с экспериментом. Эти центры, конечно, являются аналогами 3-Cu-, ИК-Cu-центров в ZnS : Cu. Во всех случаях они представляют собой переходный металл, замещающий металл II группы в решетке кристалла. Для количественных сопоставлений теории с экспериментом требуется огромное количество тщательных экспериментов (по оптике, резонансу, явлениям переноса) и дальнейшее совершенствование техники расчета.

Таблица 3

Экспериментальные результаты для ZnS : Cu.
Сводка экспериментальных результатов для энергетических расстояний между различными уровнями ZnS : Cu-центра.
Экспериментальные значения взяты из различных указанных источников

Тип	Энергия	Символ (фиг. 1)
Ширина запрещенной зоны (77° K) ¹	3,78	E_g
Зеленая люминесценция (77° K) ²	2,41	З
Инфракрасное излучение/поглощение (4° K) ³	0,85 эв	AI — EI
Инфракрасное поглощение (80° K) ⁴	1,41 эв	ИК
Ультрафиолетовое поглощение (80° K) ⁵	3,38 эв	УФ

¹ Birman J. L., Samelson H., Lempicki A., G.T.E. Res. and Devel. Journal, 1, 1, 1961.

² Shionoya S., Kobayashi Y., Koda T., J. Phys. Soc. Japan, 20, 2046, 1965.

³ Broser I., Schulz H. J., Phys. Rev., 140A, 2135, 1965.

⁴ Broser I., Schulz H. J., J. Electrochem. Soc., 108, 545, 1961.

⁵ Broser I., Broser-Warminsky R., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik, Chem., 61, 209, 1957.

ЛИТЕРАТУРА

- Birman J. L., Phys. Rev., 121, 144, 1961.
- Birman J. L., General Telephone and Electronics Labs. Inc., Bay side N. Y., Tech. Memorandum 855, 1, 1961.
- Walter W., Electronic Structure of Luminescent Centers in II—VI Compounds, Ph. D. Thesis, Physics Department, New York University, 1966.
- Walter W., Birman J. L., II—VI Semiconducting Compounds, ed. D. Thomas, Benjamin, 87, 1967.
- Gool W., van, Thesis, University of Amsterdam, Philips Research Reports Suppl., № 3, Fluorescence Centers in ZnS, 1961.
- Gool W., van, Diemer G., in Luminescence edited by Kallman H., Spruch G., J. Wiley-Interscience N.Y., 394, sect. 3, 1962; van Gool W., Cleiren, Heijligers H. J. M., Philips Research Reports, 15, 254, 1960.
- Garlick G. F. J., Dumbleton M. J., Proc. Phys. Soc., B67, 442, 1954; Browne P. F., J. Electron., 2, 1, 1956.
- Meijer M., J. Phys. Chem. Sol., 7, 153, 1958.
- Apple E. F., Prener J. S., J. Phys. Chem. Sol., 13, 81, 1960.
- Broser I., Maier H., Schulz H. J., Phys. Rev., 140, A2135, 1965; Broser I., Franke K. A., J. Phys. Chem. Sol., 26, 1013, 1965; Broser I., private communication, 1966.
- Prener J., Williams F. E., J. Electrochem. Soc., 103, 342, 1956.
- Hoogenstraaten W., Philips Research Reports, 13, 515, 1958.

13. Shionoya S., Kobayashi Y., Koda T., J. Phys. Soc. Japan, 20, 2046, 1965.
14. Shionoya S., Koda T., Eva K., Fujlwarara H., J. Phys. Soc. Japan, 19, 1157, 1964.
15. Curie D., Acta Phys. Polon., 26, 213, 1964; Treptow H., phys. stat. sol., 6, 555, 1964.
16. Reynolds D. C., Litton C. W., Collins T. C., phys. stat. sol., 9, 645, 1965; *ibid.*, 12, 3, 1965.
17. Lempicki A., Phys. Rev., Letters, 2, 157, 1959; J. Electrochem. Soc., 107, 404, 1960.
18. Birman J. L., Samelson H., Lempicki A., G. T. E. Res. Develop. Jnl., 1, 2, 1961.
19. Broser I., Broser-Warminsky R., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Physik. Chem., 61, 209, 1957.
20. См. [19], фр. 8.
21. Dietz R. E., Kamimura H., Sturge M. D., Yariv A., Phys. Rev., 132, 1559, 1963.
22. Dropkin J. J., Ullman F., Final Report Contract AF-18, 600—692, Project Number R-355-40-12 File Number 40-12, 1958, AFOSR-TR-126, ASTIA AD № 203—331; Ullman F. G., Dropkin J. J., J. Electrochem. Soc., 108, 154, 1961.
23. Potter R. M., Aven M. H., Bull. Am. Phys. Soc., ser. 2, 4, 227, 1959.
24. These Proceedings, 1164.
25. Nelson D. F., Rodgers K. F., Phys. Rev., 140, A1667, 1965; Thomas D. G., Hopfield J. J., Augustyniak W. M., Phys. Rev., 140, A202, 1965.
26. Prener J. S., Williams F. E., Phys. Rev., 101, 1427, 1956; Williams F. E., J. Phys. Chem. Sol., 12, 265, 1960.
27. Rose A., Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, J. Wiley and Co. N.Y., 1963; Ryvkin S. M., Photoelectric Effects in Semiconductors, N.Y., 1964; Schon M., Physica 20, 930, 1954.
28. Garlick G. F. J., Handbuch der Physik, 26, 1, 1958; Curie D., Luminescence in Crystals, J. Wiley, N.Y., 1963; Klick C. C., Shulman J. H., Solid State Physics, 5, 1955.
29. Birman J. L., Phys. Rev. Letters, 2, 157, 1959; J. Electrochem. Soc., 107, 409, 1959.
30. Birman J. L., Phys. Rev., 114, 1490, 1959.
31. Lempicki A., Birman J. L., Samelson H., Neumark G., Proc. Int. Conf. on Semiconductors, Prague, 768, 1960.
32. Kohn W., in Solid State Physics, 5.
33. Thomas D. G., Hopfield J. J., Gershenzon M., Phys. Rev. Letters, 10, 162, 1963.
34. См. [12], 39.
35. См. [12], 39.
36. Klasens H., J., Electrochem. Soc., 100, 72, 1952.
37. Wolfsberg M., Helmholtz L., J. Chem. Phys., 20, 837, 1952.
38. Basch H., Viste A., Gray H. B., J. Chem. Phys., 44, 10, 1966.
39. Watson R. E., Freeman A. J., Phys. Rev., A134, 1527, 1964; Sugano S., Shulman R. G., Phys. Rev., 130, 517, 1963; Sugano S., Tanabe Y., Covalency in Ionic Crystals, Tech. Report of ISSP Tokyo, ser., A144, 1964.
40. Slater J. C., Quantum Theory of Molecules and Solids, 1, McGraw-Hill, Chap. 5, 1963.
41. Born M., Mayer M. G., Handbuch der Physik, XXIV/2, Springer-Verlag, 704—733, 1933.
42. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951; Rev. Mod. Phys., 32, № 2, 1960; J. Chem. Phys., 43, № 10, 15, 1965.
43. См. [12], 97—98.
44. Freeman A. J., Watson R. E., Magnetism, ed. Rado, Suhl, Academic Press, II, part A, 180, 1965.
45. Mulliken R. S., J. Phys. Chem., 56, 295, 1952.
46. Tanabe Y., Sugano S., J. Phys. Soc. Japan, 11, 864, 1956.
47. Eagles D. M., J. Phys. Chem. Sol., 16, 76, 1960.
48. Blicks H., Riehl N., Sizmann R., Z. Physik, 163, 594, 1964; Knoblich J., Riehl N., Sizmann R., Z. Physik, 171, 505, 1963.
49. International Tables for X-Ray Crystallography, 1, Kynoch Press, Birmingham, England, 325, 1952.
50. Feofilov P. P., The Physical Basis of Polarized Emission, Consultants Bureau, N.Y., 1961; Феофилов П. П., Каплянский А. А., Успехи сов. физики, 5, 79, 1962. Elliott R. J., Matthews I. G., Mitchell E. W., J. Phil. Mag., 3, 360, 1958.
51. Melamed N. T., J. Phys. Chem. Sol., 7, 146, 1958.

52. Shionoya S., private communication.
53. Gool W., van, Cleiren A. P., Philips Research Reports, 15, 238, 1960.
54. Koda T., Shionoya S., Phys. Rev., 136, A541, 1964.
55. Tech. Report of ISSR, U of Tokyo, Tokyo, Japan, Series A, № 95, 1963.
56. Schneider J., Holten W., Estle T., Rauber A., Phys. Letters, 5, 312, 1963.
57. Samelson H., Lempicki A., Phys. Rev., 125, 901, 1962.
58. Froehlich H. C., J. Opt. Soc. Am., 42, 982, 1952; J. Electrochem. Soc., 100, 280, 1953.
59. Dieleman J., de Bruin S. H., van Doorn C. Z., Haanstra J. H., Philips Research Reports, 19, 311, 1964.
60. Shionoya S., Urabe K., Koda T., Eva K., Fujiwara H., J. Phys. Chem. Sol., 27, 865, 1966.

Исследование дырочных центров в фенаките методом ЭПР¹

Х. Лозиковский, Р. Уилсон, Ф. Холуй

1. ВВЕДЕНИЕ

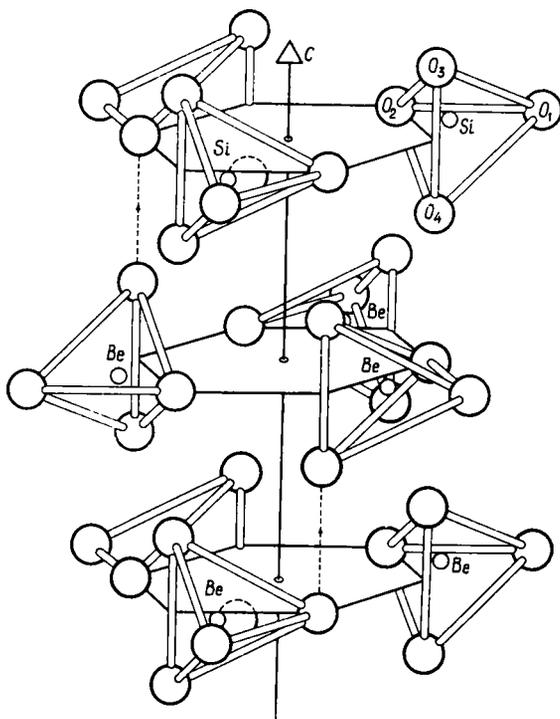
В этой статье описано исследование методом электронного спинового резонанса (ЭСР) дефектов, имеющихся в природном и синтетическом фенаките Be_2SiO_4 . Этот материал изоморфен виллемиту Zn_2SiO_4 , который превращается в хорошо известный фосфор, когда к нему добавляется Mn^{2+} . Виллемит уже исследован методом ЭСР [1—3].

В изученных образцах дефекты создавались рентгеновским облучением при комнатной температуре. Они явились очень подходящими объектами исследований методом ЭСР, так как оказались долгоживущими (время жизни измерялось месяцами), давали очень интенсивный спектр и имели ядерный спин. Поэтому модели этих дефектов удалось представить сравнительно легко.

Исследование дополнилось затем детальным изучением особенностей люминесценции в кристаллах фенакита.

2. КРИСТАЛЛЫ ФЕНАКИТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Кристаллы фенакита относятся к точечной группе C_{2v}^2 ($R\bar{3}$) [4, 5]. Ромбоэдри-



Фиг. 1. Расчлененное изображение структуры фенакита.

Структура составляется путем наложения кислорода, соединенных стрелками. Нумерация кислорода, проведенная на этой фигуре, сохраняется на всех других фигурах.

ческая единичная ячейка имеет параметры 7,68 Å и $108^\circ 4'$, а гексагональная $-a = 12,42$ Å и $c = 8,21$ Å.

Принцип построения структуры довольно прост (фиг. 1). Это силикат, состоящий из отдельных, несвязанных кремниевых тетраэдров. Каждый атом бериллия также находится в центре кислородного тетраэдра почти

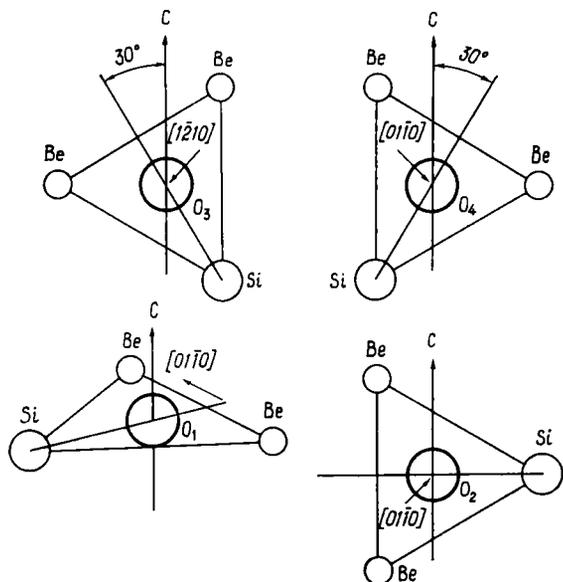
¹ H. L o z y k o w s k i, R. G. W i l s o n, F. H o l u j, EPR study of the hole centers in phenacite, J. Chem. Phys., 51, № 6, 2309—2315, 1969.

такого же размера, что и кремниевый тетраэдр. Эти тетраэдры объединяются в цепочки, идущие параллельно гексагональной оси c . Каждый кислород оказывается в центре равностороннего треугольника с двумя атомами бериллия и одним атомом кремния в вершинах (фиг. 2).

Мы располагали двумя сортами кристаллов фенакита. Один тип представлял собой природные минералы из Минас-Жераиса, Бразилия. Это были обломки кристаллов размером 1 — 1/2 см. Другим типом были синтетические кристаллы, выращенные нами из раствора Li_2MoO_4 по методу, описанному в ссылках [6—7]. Эти кристаллы имели вид гексагональных призм или ромбоэдров длиной приблизительно 5 мм и толщиной 2 мм.

Некоторая часть этих кристаллов была активирована фосфором. Результаты полуколичественного масс-спектрографического анализа представлены в табл. 1.

Образцы фенакита были облучены рентгеновскими лучами с помощью рентгеновской трубки, работающей при 50 кэв и 18 ма в течение 1 час. Все кристаллы фенакита (природ-



Фиг. 2. Окружение четырех неэквивалентных кислородов в фенаките.

Нумерация кислородов та же, что и на фиг. 1.

ные и синтетические) приобрели светло-коричневый цвет и дали качественно сходные спектры ЭСР.

В этих исследованиях использовались спектрометры, работающие в X- и K-диапазонах. Как это обычно принято, в основу спектрометра для K-диапазона была положена схема простого микроволнового моста, а в спек-

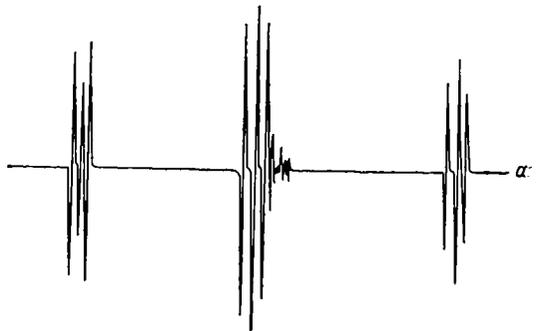
Таблица 1

Концентрации примесей (в миллионных долях) в образцах фенакита, определенные с помощью полуколичественного химического анализа. Колонки А, В и С относятся к природному, синтетическому (без добавок Р) и синтетическому (с добавкой Р) кристаллам соответственно

Примесь	А	В	С	Примесь	А	В	С
Mo	25	650	2500	Zn	20	20	8
Ca	7	18	2	Ge	60	—	—
K	3	5	4	Cu	5	5	5
P	72	72	7500	Ni	73	7	4
Al	27	16	8	Co	60	4	24
Mg	25	18	75	Fe	20	44	22
Na	9	36	30	U	1600	160	80
Sb	3	2	2	S	300	450	300
As	14	48	10				

тронетре для X-диапазона был использован микроволновый циркулятор. Оба спектрометра имели приспособления для работы при температуре жидкого азота. В установках использовались электромагнитные устройства фирмы «Вариан» с наконечниками магнитов в 12 и 15 дюймов; оба магнита имели вращающиеся базы.

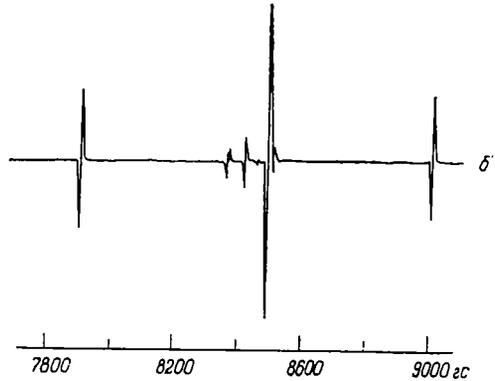
В цилиндрических резонаторах спектрометров возбуждалась волна типа TE_{011} . Спектрометры были снабжены приспособлениями для вращения кристаллов, позволяющими получать любую ориентацию кристаллов без переключки образца. Конструкция этого приспособления описана в других работах [8].



3. РЕЗУЛЬТАТЫ

А. Количественные наблюдения и угловая зависимость спектра

На фиг. 3 представлена запись первой производной сигналов ЭПР в K-диапазоне, получен-

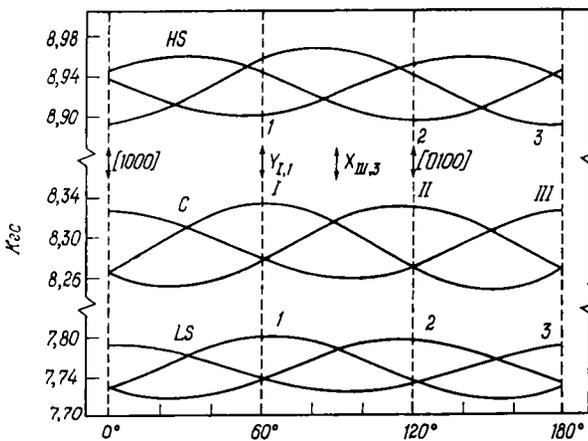


Ф и г. 3. Запись спектра ЭСР в фенаките: *a* — для произвольной ориентации, *b* — в случае, когда магнитное поле направлено вдоль оси *c*.

ных для природных кристаллов фенакита. Следует заметить, что все образцы, облученные рентгеновскими лучами, дают похожие спектры.

Спектр на фиг. 3, кривая *a*, соответствует случаю, когда направление внешнего магнитного поля H_0 лежит в плоскости (0001). Относительные

интенсивности групп линий, называемых низкополевыми сателлитами (*LS*), центральными (*C*) и высокополевыми сателлитами (*HS*), следуют закону: $LS : C : HS = 1 : 2 : 1$. Спектр на фиг. 3, кривая *b*, соответствует направлению внешнего магнитного

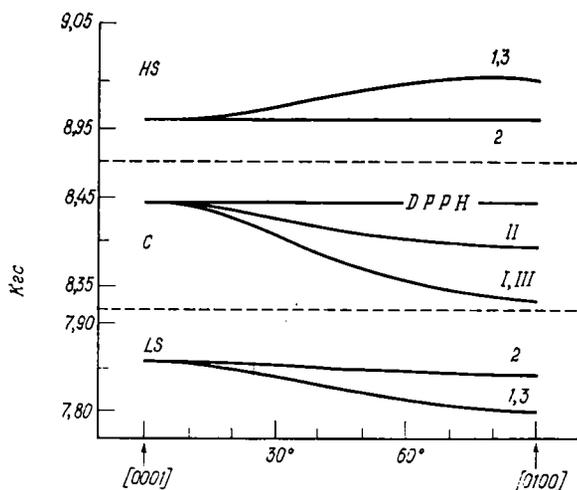


Ф и г. 4. Угловая зависимость спектра ЭСР в плоскости, перпендикулярной оси *c*.

поля вдоль оси *C* (или [0001] направления). Заметим, что и в этом случае отношение интенсивностей линий оказывается равным 1 : 2 : 1, а расположение линий относительно сигнала ДРРН (свободного электрона) остается

симметричным. Такое поведение спектра привело нас к ошибочному заключению, что спектр обусловлен молекулой H_2^+ [8в].

На фиг. 4 показана угловая зависимость спектра при вращении в плоскости (0001), на фиг. 5 — в плоскости (10 $\bar{1}$ 0). Из первой записи видно, что



изменения происходят примерно с периодом 60° . Это отсутствие строгой периодичности закономерно и не обусловлено неверной ориентацией кристалла. Оно проявляется, например, в несколько различных амплитудах изменений для трех групп линий. Заметим, что на фиг. 4 наблюдается строгое соответствие в изменениях между

Фиг. 5. Угловая зависимость спектра ЭСР в плоскости (1010).

линиями *LS* и *C*. Например, эти линии на фиг. 4 пересечены при тех же самых значениях углов. Здесь следует упомянуть, что расстояние между *LS*- и *HS*-линиями остается неизменным независимо от того, производятся измерения в X- или K-диапазоне. Это доказывает, что они обусловлены сверхтонким взаимодействием с ядрами, имеющими спин I равный $1/2$.

Б. Влияние ультрафиолетового облучения и нагревания на спектры ЭСР

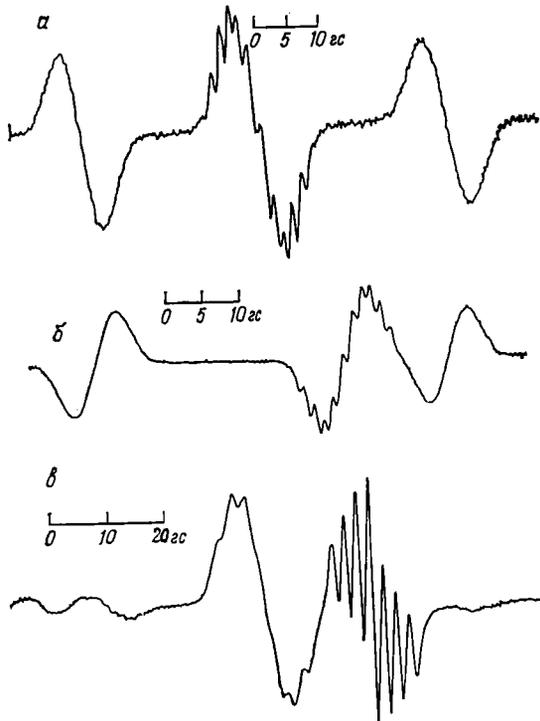
Этот вопрос подробно рассматривается в специальной статье. Здесь мы только укажем, что на «спутниковые» и «центральные» линии по-разному влияют ультрафиолетовое облучение и нагревание, т. е. природа «спутниковых» и «центральных» линий различна.

В. Суперсверхтонкая структура (ССТС) линий ЭСР

Все описанные линии имеют ССТС. Благодаря особенностям вращательного устройства (раздел III, А) ширины линий и их интенсивности, очевидно, могут быть извлечены из неразрешенной ССТС. Отсутствие разрешения не позволяет провести количественное исследование ССТС в зависимости от ориентации H_0 . Однако при нескольких ориентациях спектр разрешается достаточно хорошо, чтобы можно было его идентифицировать. Это иллюстрируется фиг. 6; на ней показаны формы линий групп *LS* и *HS*. Заметим, что *a* и *b* не относятся к одной и той же ориентации кристалла. Действительно, когда линии группы *LS* хорошо разрешены, соответствующие линии группы *HS* разрешены плохо, и наоборот. При наилучшем разрешении обе группы линий выглядят одинаково. Наилучшее разрешение для спутников достигается в плоскости (0001).

На фиг. 6, кривая *b*, в наилучшем разрешении представлены центральные линии. Вне всяких сомнений, такой вид спектра обусловлен взаимодей-

ствием магнитного электрона с двумя эквивалентными ядрами с $I = 3/2$. Это подтверждается числом компонент, равным 7, и соотношением интенсивностей линий, удовлетворяющим закону $1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1$.



Ф и г. 6. Запись резонансных линий с ССТС.

α и β — в плоскости, перпендикулярной C , γ — в плоскости, содержащей ось a и гексагональную ось под углом 53° к последней; α , β и γ относятся соответственно к LS -, HS - и C -линиям.

Г. Спиновый гамильтониан

На основе приведенных выше доказательств следует заключить, что мы имеем дело с двумя отдельными спектрами. LS - и HS -группы образуют один спектр, который обусловлен тремя магнитными центрами, почти связанными друг с другом операцией вращения вокруг оси третьего порядка, проходящей параллельно оси c . Центральные линии должны быть также обусловлены похожими магнитными центрами, однако не теми, что рассмотрены выше. Сходство между этими спектрами должно также распространяться и на связь между эквивалентными положениями в единичной ячейке. Мы можем это утверждать, так как угловые изменения обоих спектров тесно связаны (см. фиг. 4).

Без учета ССТС мы описали сателлитные линии следующим спиновым гамильтонианом:

$$H_s = \beta S \tilde{g} H_0 + S \tilde{A}_P I, \quad (1)$$

где $S = 1/2$ и $I = 1/2$.

Центральные линии описываются следующим спин-гамильтонианом:

$$H_c = \beta S \tilde{g} H_0 + \sum_{i=1}^2 S \tilde{A}^{(i)} I^{(i)}, \quad (2)$$

где $S = 1/2$, а $I = 3/2$.

Параметры спиновых гамильтонианов приведены в табл. 2. Главные оси g - и \tilde{A}_P -тензоров направлены следующим образом: ось z идет вдоль $[0001]$ направления, а ось x — вдоль $[0\bar{1}10]$ (при этом оси x двух других симметрично связанных центров совпадают с направлениями $[10\bar{1}0]$ и $[1\bar{1}00]$).

Таблица 2

Параметры спиновых гамильтонианов магнитных центров в фенаките
(компоненты тензора СТС даны в гауссах)

	g_z	g_y	g_x	$(A_P)_z$	$(A_P)_y$	$(A_P)_x$
Сателлиты						
1	2,0100	2,0116	2,0103	1105	1120	1242
2	2,0100	2,0104	2,0104	1106	1126	1243
3	2,0100	2,0118	2,0103	1105	1120	1242
Центральные линии						
I	2,0022	2,0137	2,0327			
II	2,0022	2,0137	2,0350			
III	2,0022	2,0137	2,0327			

Эти оси были определены в синтетических кристаллах, которые имели форму гексагональных призм и предполагалось, что их стороны параллельны направлению $[1\bar{2}10]$.

4. МОДЕЛИ ЦЕНТРОВ

Мы предположили, что центром, ответственным за сателлитные линии, является радикал PO_3^- (^{31}P имеет 100%-ную распространенность). В этой модели ^{31}P замещает Si, и при этом образуется одна кислородная вакансия. Действие рентгеновского облучения может быть изображено в виде следующей реакции:



Точно так же центральные линии могут быть обусловлены дыркой, захваченной кислородным атомом:



Мы продолжим обсуждение этих моделей, начиная с первой.

А. Гипофосфатный радикал PO_3^-

Этот радикал хорошо известен в литературе по исследованиям методом ЭСР. Он может возникать под действием рентгеновского или γ -облучения. При комнатной температуре он очень стабилен. Измерения спектров ЭСР дают возможность определить значение g -фактора, мало отличающегося от g -фактора для свободного электрона $g_0 = 2,0023$. Величина отклонения g от g_0 зависит, однако, от решетки (табл. 3). Компоненты тензора СТС довольно значительны и меняются в широких пределах (табл. 3).

В молекулярной модели центра PO_3^- предполагается, что радикал представляет собой треугольную пирамиду с точечной симметрией C_{3v} . Теперь мы покажем, что полученные нами экспериментальные значения компоненты тензора СТС соответствуют этой модели [9—12].

Таблица 3

Параметры спинового гамильтониана для радикала $PO_3^=$ в различных солях
(Предполагается, что ось направлена вдоль оси орбитали; см. текст)

Соль	Источник облучения	g_z	g_y	g_x	A_z	A_y	A_x	Ссылка
$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$	γ	1,9994	2,0011	2,0004		540,5	702,2	22
$MgHPO_3 \cdot 6H_2O$	x		1,999	1,998		617,6	788,97	23
$(NH_4)_2H_2P_2O_8$	γ		2,0012	2,000		695	863,9	24
Фосфатные стекла	γ	$2,005 < g < 2,03$			$963 < A < 1076$		13 (P_1)	
		$2,01 < g < 2,04$			$1225 < A < 1603$		13 (P_2)	
		$2,01 < g < 2,013$			$671 < A < 784$		13 (P_3)	
$Be_2SiO_4 : ^{31}P$	x	2,0100	2,0116	2,0103	1105	1120	1242	Эта статья

Предположим, что волновая функция магнитного электрона представляет собой ЛКАО с центром на ^{31}P (что объясняет большие сверхтонкие расщепления, обусловленные ^{31}P):

$$\Psi = \sum_j \eta_j \Psi_j, \tag{5}$$

$$\Psi_j = \alpha_j |3s\rangle_j + \beta_j |3p\rangle_j \tag{6}$$

Ψ_j — одна из четырех ($3s_j - 3p_j$)-орбит, центры которых находятся на атоме ^{31}P .

В идеальном случае Ψ_j представляет собой (sp^3)-орбиту. Конечно, уравнения (5) и (6) удовлетворяют обычным условиям ортонормировки. Пусть

$$(A_p)_{||} = (A_p)_x = A_s + 2A_p, \tag{7}$$

$$(A_p)_{\perp} = 1/2 [(A_p)_y + (A_p)_z] = A_s - A_p, \tag{8}$$

где мы аппроксимировали тензор СТС аксиально симметричным. Предположим, что [12]

$$A_s = (16\pi/3) (\mu/I) \beta |\psi_{3s}(0)|^2 \sum_j |\alpha_j|^2 \cdot |\eta_j|^2, \tag{9}$$

$$A_p = (4/5) (\mu/I) \beta \langle r_{3p}^{-3} \rangle \sum_j |\beta_j|^2 \cdot |\eta_j|^2. \tag{10}$$

Взяв значения $|\psi_{3s}(0)|^2$ и $\langle r_{3p}^{-3} \rangle$ из ссылки [12], мы получаем (в гауссах)

$$A_s = 3975 \sum_j |\eta_j|^2 \cdot |\alpha_j|^2, \tag{11}$$

$$A_p = 110 \sum_j |\eta_j|^2 \cdot |\beta_j|^2. \tag{12}$$

Далее предположим, что орбитали ^{31}P — того же самого типа, так что мы можем записать

$$\sum_j \eta_j^2 \gamma_j^2 = \gamma^2 \sum_j \eta_j^2.$$

Результаты таких расчетов представлены в табл. 4. Легко увидеть, что α^2 относится к β^2 , как 1 : 2 (приблизженно), и что в этой модели учитывается доля электрона, равная 81%.

Мы считаем, что этот результат согласуется с нашей моделью. g -Фактор в нашем случае изотропен, а сдвиг его, Δg , пожалуй, значителен и при этом положителен. В этом отношении он напоминает Δg в фосфатных стеклах [13]. В механизме, который может привести к изотропному g , должна учитываться быстрая переориентация радикала. Положительный сдвиг g отвечает системам, у которых состояния более чем наполовину заполнены электронами.

И наконец, по всей видимости, существует корреляция между интенсивностью нашего спектра ЭСР и концентрацией фосфора. Мы рассмотрим этот вопрос в следующей статье.

Б. Радикал SiO_4^{-3}

1. Общая часть

Обратимся теперь к центру, обуславливающему центральные линии. Для удобства, и пока без доказательства, мы назовем его SiO_4^{-3} центром. Значения компонент его g -тензора приведены в табл. 2; этот тензор может очень приближенно считаться аксиальным; при этом его ось совпадает с осью x . На фиг. 7 и 8 показано, что эта ось идет почти вдоль направления связи $\text{Si} - \text{O}$. Конечно, существуют и другие аргументы в пользу этой модели. Один из них следующий: положение атома O единственное в структуре, через которое проходит винтовая ось третьего порядка. Из этого сразу же следует ответ на вопрос, почему наблюдается не более трех симметрично связанных центров SiO_4^{-3} . Окружение любого кислорода представляет собой равносторонний треугольник с двумя ионами Be^{2+} и одним ионом Si^{4+} по углам (фиг. 2), т. е. ССТС, изображенная на фиг. 6 кривая b , обусловлена двумя ионами Be^{2+} .

Мы полагаем, что O_1 — кислород, отсутствующий у центра PO_3^- . Помимо идентичной угловой зависимости линий LS и C (фиг. 4), на которую мы указывали ранее, некоторые особенности поведения линий ССТС также подтверждают эту точку зрения, а именно: ССТС видна только в (0001) плоскости. Хотя расщепления, обусловленные суперсверхтонкими взаимодействиями, имеют очень сложную природу и, вероятно, зависят от неидентифицированных дополнительных примесных ионов, играющих роль компенсаторов заряда, логичнее всего предположить, что ионы, обуславливающие ССТС, лежат в этой плоскости, и потому в этих направлениях ССТС разрешена.

2. g -Факторы

Центры, подобные нашему SiO_4^{-3} -центру, рассматривались некоторыми авторами [14—18]. Наиболее известны работы, связанные с исследованием вакансий, возникающих в кварце и силикатных стеклах, т. е. с E_1 -центром [18]. Теория g -факторов этого и других подобных центров рассмотрена несколькими авторами [10—12, 19, 20].

Наши экспериментальные значения g -тензора лучше всего объясняются с помощью модели, предложенной для Al -центра в дымчатом кварце [21]. Предположим, что неспаренный электрон находится на $2p_z$ -орбитали O_1 . Из оставшихся $2p$ -орбиталей кислорода p_x представляет собой связывающую, а p_y — несвязывающую орбитали, и обе они целиком заполнены (см. фиг. 7, на которой определены направления x , y и z). Более корректное решение должно включать гибридные $2s - 2p$ -орбитали. Здесь же мы ограничимся качественным рассмотрением параметров гамилтониана.

Величина отклонения значений компонент g -фактора от $g_0 = 2,0023$ дается обычным выражением:

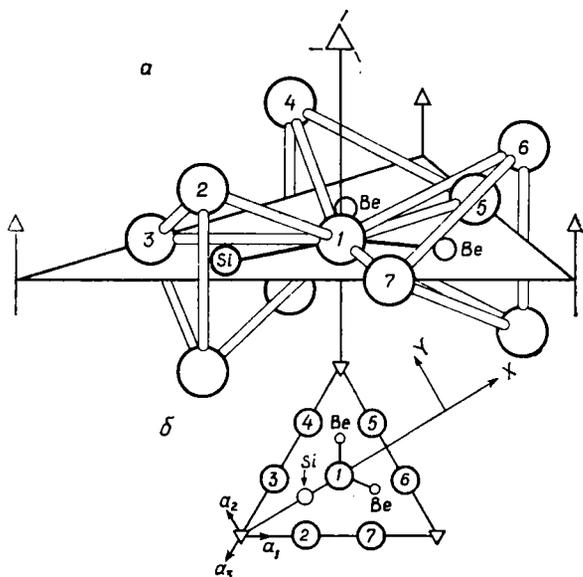
$$\begin{aligned} \Delta g_{ij} = & -2 \sum_{x,y} \langle p_z | (V_{so})_i | p_n \rangle \langle p_n | L_j | p_z \rangle / (E_n - E_0) \cong \\ & -2\lambda \sum_{xy} \langle p_z | L_i | p_n \rangle \langle p_n | L_j | p_z \rangle / (E_n - E_0). \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \Delta g_{zz} &= 0, & (0), \\ \Delta g_{xx} &= 2\lambda / (E_0 - E_y), & (0,030), \\ \Delta g_{yy} &= 2\lambda / (E_0 - E_x), & (0,011). \end{aligned} \quad (14)$$

Экспериментальные значения указаны в скобках. Приятно отметить, что соотношения (14) не только приводят к положительным значениям Δg_{ii} , но и дают возможность найти их численное значение, если точно известны λ и энергии уровней. Если $\lambda = 0,019$ [20], то $E_0 - E_y = 1,3 \text{ эв}$, а $E_0 - E_x = 3,5 \text{ эв}$. Эти значения сравнимы с частотами переходов A_1 и A_2 в дымчатом кварце.

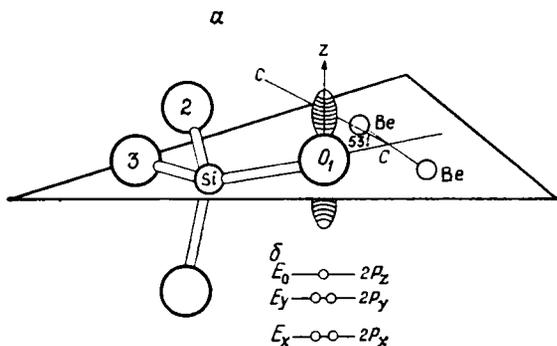
Наблюдения ССТС не противоречат этой модели. Действительно, предположим, что главная ось тензора ССТС совпадает с направлением, при котором ССТС лучше всего разрешена (это направление показано на



Ф и г. 7. Окружение O_1 .

а — перспектива, б — вид в плоскости.

фиг. 8). Тогда это должно иметь место в плоскости xz , так как она делит пополам сегмент $Be^{2+} - Be^{2+}$. В идеале она должна совпадать с осью x , поскольку есть тенденция к образованию π -связи между p_x -орбиталью O_1



Ф и г. 8. а — модель SiO_3^{2-} центра в фенаките.

Ось x направлена вдоль связи; б — ожидаемое расположение энергетических уровней.

и $2p$ -орбиталями Be^{2+} . И наоборот, эта ось будет проходить под углом к оси x , если тенденция к образованию связи будет наблюдаться между p_x -орбиталью O_1 и $2s$ -орбиталью Be^{2+} .

5. ВЫВОДЫ

При комнатной температуре в X- и К-диапазонах изучен спектр ЭСР кристаллов фенакита, облученных рентгеновскими лучами. В произвольной ориентации спектр состоит из 9 основных линий. Они распадаются на три группы по три линии. Эти группы обозначаются как высокополевые (HS) и низкополевые (LS) «сателлиты» и «центральная» группа (C) (фиг. 3, кривая а). При H_0 , совпадающем с направлением гексагональной оси C , спектр состоит из трех линий фиг. 3, кривая б. Спектр повторяется примерно через 60° . При определенных ориентациях обнаруживаются ССТС резонансных

линий (фиг. 6). Мы показали, что весь спектр обусловлен двумя центрами. Это дырочные центры, очевидно связанные между собой. Они возникают одновременно, имеют сходное окружение и по крайней мере качественно возникают в равных количествах после рентгеновского облучения. Однако эти два спектра обусловлены не одним и тем же центром. На «спутниковый» и «центральный» спектры по-разному действует ультрафиолетовое облучение и нагревание образца (см. статью по люминесценции фенакита), и это убедительно доказывает, что центры различные.

Для описания обоих спектров были предложены различные модели. Было показано, что «спутниковый» спектр обусловлен радикалом PO_3^- . Доказательством такой интерпретации служило то, что между интенсивностью спектра ЭСР и концентрацией фосфора имеется явная корреляция. Более существенно то, что такая модель объясняет основные особенности спектра: он описывается спиновым гамильтонианом с $I = 1/2$. (^{31}P и ^{19}F — единственные из всех широко распространенных элементов, состоящие лишь из одного изотопа.) В этой модели неспаренный электрон помещается на гибридной sp -орбитали на P . В этой модели учитывается доля электрона, превышающая 80%.

Мы показали, что «центральный» спектр обусловлен SiO_4^{3-} -радикалом. Его модель представлена на фиг. 8. В этом случае неспаренный электрон находится на одной из p -орбит O_1 (см. фиг. 1, 2 и 7). Доказательства: ориентация главных осей тензора ССТС, обусловленной двумя атомами Be^{2+} [фиг. 6, кривая b], отсутствие СТС от ^{29}Si и, что особенно важно, вычисленные на основе модели значения Δg хорошо согласуются с экспериментальными [уравнения (14)].

ЛИТЕРАТУРА

1. Spencer E. G., Garstens M. A., Klick C. C., Schulman H. J., J. Chem. Phys., 20, 1177, 1952.
2. Perkins H. K., Sienko M. J., J. Chem. Phys., 46, 2398, 1967.
3. Hershberger W. H., Leifer H. N., Phys. Rev., 88, 714, 1952.
4. Bragg W. L., Zachariasen W. H., Z. Krist., 72, 518, 1930.
5. Bragg W. L., Proc. Roy. Soc., London, A109, 642, 1925.
6. Ballman H. H., Laud R. R., J. Am. Ceram. Soc., 48, 130, 1965.
7. Chase A. B., Osmer J. A., J. Electrochem. Soc., 113, 198, 1966.
8. Holuj F., Can. J. Phys., 46, 287, 1968; Lozykowski H., Wilson R. G., Holuj F., Bull. Am. Phys. Soc., 14, 357, 1969.
9. Kahn A. H., Kittel C., Phys. Rev., 83, 315, 1953.
10. Watkins G. D., Corbett J. W., Discussions Faraday Soc., 31, 86, 1961.
11. Watkins G. D., Corbett J. W., Phys. Rev., 121, 1001, 1961.
12. Watkins G. D., Corbett J. W., Phys. Rev., 134, A1359, 1964.
13. Weeks R. H., Bray P. J., J. Chem. Phys., 48, 5, 1968.
14. Progress in Ceramic Science, J. E. Burke, Ed., Pergamon Press, Inc., New York, 4, 1966.
15. Weeks R. A., Nelson C. M., J. Am. Ceram. Soc., 43, 396, 1960.
16. Weeks R. A., Nelson C. M., J. Am. Ceram. Soc., 43, 399, 1960.
17. Weeks R. A., Sonders E., Paramagnetic Resonance, Proc. Intern. Conf., 1st, Jerusalem, 1962, 1963.
18. Silsbee R. M., J. Appl. Phys., 32, 1459, 1961.
19. Chen I., Das T. P., J. Chem. Phys., 45, 3526, 1966.
20. Chen I., J. Chem. Phys., 45, 3536, 1966.
21. O'Brien M. C. M., Proc. Roy. Soc. London, A231, 404, 1955.

Природа ловушек и эмиссионных центров в термолюминесцирующих горных породах¹

У. Медлин

ВВЕДЕНИЕ

Эта статья — обзор работ по основным свойствам термолюминесценции в осадочных породах. Исследования ограничиваются шестью наиболее распространенными минералами: кальцитом, доломитом, арагонитом, магнезитом, ангидритом и кварцем; при этом кальцит изучен наиболее детально.

О механизмах термолюминесценции во всех этих материалах известно очень мало. Однако можно предположить два основных процесса: захват и тепловое возбуждение, сопровождаемые люминесценцией центров. Цель данной работы — как можно лучше понять эти два процесса в природных материалах. Статья состоит из двух частей: в первой рассматриваются исследования, связанные со свойствами эмиссионных центров, во второй обсуждаются свойства захватывающих центров и механизм возбуждения излучения при их освобождении.

Важным способом в изучении эмиссионных центров является совместное введение определенных примесей в чистые образцы синтетических минералов. Сравнение кривых высвечивания для естественных образцов и их синтетических аналогов позволяет идентифицировать примеси, ответственные за термолюминесценцию в природных минералах. Изучение эмиссионных спектров дает дополнительные сведения о природе излучающих центров, особенно в карбонатах.

Захватывающие центры исследованы тремя способами. Из измерений затухания фосфоресценции мы узнаем об энергетических уровнях, связанных с ловушками, измерения электрической проводимости дают информацию о процессах захвата-освобождения, а изучение окрашенных центров позволяет получить дополнительные сведения о том, как ловушки заполняются при облучении и каким образом происходит излучение при их освобождении.

Для многих измерений в наших исследованиях необходимы монокристаллы. Поэтому достаточно полную информацию можно получить лишь для кальцита, монокристаллы которого доступны и имеют термолюминесцентные свойства, подобные известнякам. На основе этой работы мы получили ясное представление обо всем процессе термолюминесценции в кальците. Можно ожидать, что другие карбонаты ведут себя аналогичным образом. Однако о некарбонатных минералах, ангидрите и кварце, известно гораздо меньше, поскольку процессы термолюминесценции в них более сложны.

ЭМИССИОННЫЕ ЦЕНТРЫ

Мы рассмотрим здесь два типа экспериментов, которые проводились для исследования эмиссионных центров: совместное введение примесей и измерение и интерпретация эмиссионных спектров. Оба эти способа дают важные сведения об основных свойствах термолюминесценции.

¹ W. L. Medlin, The nature of traps and emission centers in thermoluminescent rock materials, «Thermoluminescence of geological materials», ed. by D. J. McDougall, Acad. Press, London, New York, 1968.

В этой работе мы опирались на обширную литературу по исследованию фосфоров. Опыты по приготовлению фосфоров привели к ряду эмпирических правил для решения вопроса о том, какие из примесей могут служить активаторами, а какие тушителями излучения в различных матричных материалах. Большую часть этих сведений можно найти в книге Левверенца [9] и обзорной статье Варда [28].

Основой метода является применение высокочистых реактивов. Эффективные ионы-активаторы, такие, как Mn^{2+} , могут дать интенсивный пик излучения, даже если их количество не более $100 \cdot 10^{-6}$. При приготовлении синтетических минералов, таких, как кальцит или арагонит, нетрудно добиться концентрации примесей ниже этого уровня. Высокочистые $CaCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ и HNO_3 легко получаются при использовании прямых методов приготовления.

Во то же время такие материалы, как доломит, магнезит и кварц, должны выращиваться гидротермальным способом в автоклаве [11, 14, 19]. В этом случае загрязнение от стенок затрудняет контроль за примесями. Однако есть способы приготовления, обеспечивающие во всех этих материалах содержание примесей ниже $10 \cdot 10^{-6}$.

В табл. 1 собраны примесные ионы, совместно введенные в каждый из исследованных природных минералов. Примеси, которые играют роль активаторов, обозначены буквой *A*. Ионы, обозначенные буквой *Q*, действуют

Таблица 1

Список примесных ионов, совместно введенных в синтетические образцы природных материалов: кальцита, доломита, арагонита, магнезита, ангидрита и кварца. Ионы, обозначенные буквой *A*, являются активаторами. Ионы, обозначенные буквой *Q*, являются тушителями в присутствии ионов-активаторов, указанных в скобках

Кальцит	Доломит	Арагонит	Магнезит	Ангидрит	Кварц
Mn^{2+} <i>A</i>	Mn^{2+} <i>A</i>	Mn^{2+} <i>A</i>	Mn^{2+} <i>A</i>	Mn^{2+} <i>A</i>	Ti^{4+} <i>A</i>
Pb^{2+} <i>A</i>	Fe^{2+}	Fe^{2+} <i>Q</i>	Fe^{2+}	Pb^{2+} <i>A</i>	Ge^{4+}
Fe^{2+} <i>Q</i> (Mn, Pb)	Fe^{3+} <i>Q</i>	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+} <i>A</i>	Bi^{3+}
Fe^{3+} <i>Q</i> (Mn, Pb)	Co^{2+} <i>Q</i>	Co^{2+} <i>Q</i>	Co^{2+} <i>Q</i>	Cd^{2+} <i>A</i>	Sb^{3+}
Co^{2+} <i>Q</i> (Mn, Pb)	Ni^{2+} <i>Q</i>	Ni^{2+} <i>Q</i>	Ni^{2+} <i>Q</i>	Sb^{3+} <i>A</i>	As^{3+}
Ni^{2+} <i>Q</i> (Mn)	Pb^{2+}	Pb^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+} <i>Q</i> (Zn)	P^{5+}
Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+} <i>Q</i> (Zn)	Ag^{+}
Cu^{+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Bi^{3+}
Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{4+}
Ag^{+}	Ag^{+}	Ag^{+}	Ag^{+}	Cu^{2+}	Mn^{4+}
Bi^{3+}	Bi^{3+}	Bi^{3+}	Bi^{3+}	Ag^{+}	Li^{+}
Mg^{2+}	Sb^{3+}	Sb^{3+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}	Fe^{2+}
Sr^{2+}	Li^{+}	Li^{+}	Li^{+}	Al^{3+}	Al^{3+}
Ba^{2+}	Al^{3+}	Al^{3+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
	Sn^{2+}	Sn^{2+}	Sn^{2+}	V^{2+}	Zn^{2+}
				Ti^{3+}	Ga^{3+}
				Cr^{3+}	In^{2+}
				As^{3+}	Co^{2+}
				As^{5+}	V^{5+}
					Ni^{2+}
					Cd^{2+}
					Hg^{2+}
					Cr^{3+}
					Cr^{6+}

как ионы-тушители в присутствии ионов-активаторов, приведенных в скобках. Указанные валентности соответствуют ионам, первоначально присутствующим в растворе. Нельзя дать гарантии, что эти валентные состояния сохранились после выпадения осадка. Это особенно относится к доломиту, магнезиту и кварцу, в которые такие ионы, как Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} и Ce^{4+} , вводятся при повышенных температурах под давлением. В одном важном случае, а именно для Fe, существуют аналитические способы для определения индивидуальных концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} в осажденных образцах [26].

Данные по кривой высвечивания для синтетических препаратов сравниваются в табл. 2 с данными для природных образцов. Большую часть интенсивных пиков на кривой высвечивания в исследованных природных минералах удалось объяснить. Наиболее важным активатором во всех карбонатах

Таблица 2

Температуры, соответствующие пикам высвечивания ($^{\circ}\text{K}$) в природных породообразующих минералах и в синтетических образцах, активированных указанными примесями. Обозначения в скобках указывают на относительные интенсивности пиков высвечивания: *s*—сильный, *i*—промежуточный, *w*—слабый

Природный кальцит		Mn^{2+}	Pb^{2+}	
	350 (<i>s</i>)	350 (<i>s</i>)	80 (<i>s</i>)	
	450 (<i>i</i>)		260 (<i>w</i>)	
	500 (<i>i</i>)	500 (<i>i</i>)	300 (<i>i</i>)	
	600 (<i>w</i>)	600 (<i>w</i>)	410 (<i>s</i>)	
Природный доломит		Mn^{2+}		
	140 (<i>w</i>)	140 (<i>w</i>)		
	330 (<i>s</i>)	330 (<i>s</i>)		
	380 (<i>i</i>)	380 (<i>i</i>)		
	500 (<i>i</i>)	500 (<i>i</i>)		
	600 (<i>w</i>)	600 (<i>w</i>)		
	650 (<i>w</i>)			
Природный арагонит		Mn^{2+}		
	180 (<i>i</i>)	180 (<i>i</i>)		
	250 (<i>s</i>)	250 (<i>s</i>)		
Природный ангидрит	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Sb^{3+}	Без примесей
160 (<i>w</i>)				160 (<i>w</i>)
180 (<i>w</i>)		180 (<i>s</i>)		200 (<i>w</i>)
200 (<i>w</i>)		200 (<i>i</i>)	200 (<i>i</i>)	
240 (<i>w</i>)		230 (<i>i</i>)		
330 (<i>w</i>)		330 (<i>s</i>)		
390 (<i>w</i>)	390 (<i>s</i>)			390 (<i>i</i>)
520 (<i>w</i>)				
			360 (<i>s</i>)	350 (<i>i</i>)
				460 (<i>w</i>)
				580 (<i>w</i>)
Природный кварц		Ti^{4+}	Без примесей	
	170 (<i>s</i>)	170 (<i>s</i>)		
	250 (<i>i</i>)		260 (<i>w</i>)	
	270 (<i>i</i>)			
	350 (<i>w</i>)		330 (<i>w</i>)	
	500 (<i>w</i>)			
	600 (<i>w</i>)			

оказался двухвалентный марганец [12, 14, 15]. Его излучение в основном определяет особенности термолюминесценции почти во всех природных образцах. Pb^{2+} — активатор в кальците, но практически почти не играет никакой роли в известняках, поскольку интенсивность его излучения в них обычно несущественна по сравнению с излучением Mn^{2+} .

Тушащее действие Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} является характеристической особенностью термолюминесценции в карбонатах. В большинстве природных образцов только Fe находится в достаточно высоких концентрациях, чтобы обеспечить заметное тушение. Но какое из валентных состояний влияет на тушение, предсказать нельзя. В кальците и арагоните таким свойством обладают оба состояния: и двух- и трехвалентное. Но в доломите тушение вызывает трехвалентное состояние, а в магнезите ни одно из состояний тушения не вызывает. Тушение под влиянием Fe^{2+} в кальците не эффективно, если в кристалле при этом нет других ионов. Подобные результаты объяснить затруднительно.

В ангидрите известны пять ионов-активаторов, но в природных образцах наиболее существенны Mn^{2+} и Zn^{2+} . Отличительная особенность ангидритов — малая интенсивность термолюминесценции в большинстве природных образцов. Это обусловлено не эффектом тушения, а главным образом чрезвычайно низким содержанием Mn^{2+} и Zn^{2+} в природном ангидрите. Ни один из этих ионов не входит в решетку ангидрита в значительных количествах. Еще удивительнее было бы, если бы они совсем не входили в природные образцы. Типичны концентрации порядка $1 \cdot 10^{-6}$. Дефекты типа вакансий — также одна из причин термолюминесценции в природных образцах, хотя они совершенно несущественны при высоких содержаниях Mn^{2+} и Zn^{2+} . В табл. 3 сопоставляются данные по кривой высвечивания для естественных

Таблица 3

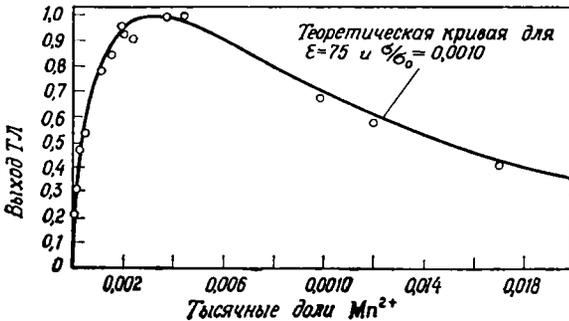
Экспериментальные значения параметров затухания, b и m , из уравнения (11) для различных времен возбуждения и температур. Основные пики высвечивания, связанные с затуханием фосфоресценции, те, что указаны в таблице. Все образцы — синтетические, содержащие примеси активаторов в указанных количествах

Образец	Примесь ($\times 10^{-6}$)	Пик высвечивания, °К	Время возбуждения, сек	Температура, °К	b , сек	m
Кальцит	100	350	45	300	30	0,84
Кальцит	100	350	300	300	60	0,70
Кальцит	100	350	1800	300	100	0,57
Кальцит	100	350	1,0	325	10	1,19
Кальцит	100	350	7,5	325	20	1,44
Кальцит	100	350	45	325	40	1,63
Кальцит	100	350	300	325	50	1,41
Кальцит	100	350	1800	325	50	0,81
Кальцит	40	470	45	500	10	1,6
Кальцит	40	470	300	500	12	1,3
Ангидрит	680	390	45	300	30	0,92
Ангидрит	680	390	300	300	60	0,78
Ангидрит	680	390	45	335	150	1,74
Ангидрит	680	390	300	335	200	1,59
Ангидрит	80	250	45	273	20	1,5
Ангидрит	80	250	300	273	30	1,3
Доломит	1100	330	45	273	40	0,91
Доломит	1100	330	300	273	70	0,7
Доломит	1100	330	45	300	70	1,4
Доломит	1100	330	300	300	110	1,0

и синтетически приготовленных образцов, содержащих Zn^{2+} и Mn^{2+} , и не имеющих примесей. Эффект тушения в ангидрите присущ лишь ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в присутствии Zn^{2+} .

В термолюминесценции кварца примесные ионы играют второстепенную роль [19]. В его природных образцах неидентифицированные решеточные дефекты обуславливают большую часть характеристических пиков на кривой высвечивания. Известно лишь, что Ti^{4+} — активатор. Он ответствен за излучение, дающее интенсивный пик вблизи $170^\circ K$ (табл. 2). Об эффектах тушения никаких сведений нет.

Данные для многих активаторов и ионов-тушителей получены по измерению выхода термолюминесценции как функции содержания примесей.



Фиг. 1. Зависимость выхода термолюминесценции от содержания Mn^{2+} для пика высвечивания при $470^\circ K$ в синтетическом кальците.

Кривая на фиг. 1 для Mn^{2+} в кальците типична для большинства исследованных ионов-активаторов. Ее форма характерна для изолированных центров-активаторов. К ним относятся центры, излучение которых тушится, когда другой ион-активатор локализуется в решетке вблизи от него на расстоянии, меньшем определенной величины.

Кривая на фиг. 1 соответствует теоретическому выражению для излучения Mn^{2+} , которое гасится, когда другой ион Mn^{2+} оказывается от него на расстоянии, меньшем 2,5 постоянных решетки [13]. Это выражение применимо к случаям, когда оба иона Mn^{2+} являются и ловушками, и излучающими центрами или когда ловушки зависят от содержания Mn^{2+} . В последнем случае для получения хорошей воспроизводимости необходимо, чтобы плотность ловушек оставалась постоянной с небольшими колебаниями во всех образцах. Это маловероятно, поскольку при приготовлении образцов неизбежны небольшие различия в условиях кристаллизации. Следовательно, данные, дающие плавную кривую, как на фиг. 1, могут указывать на то, что ловушки связаны с ионами Mn^{2+} .

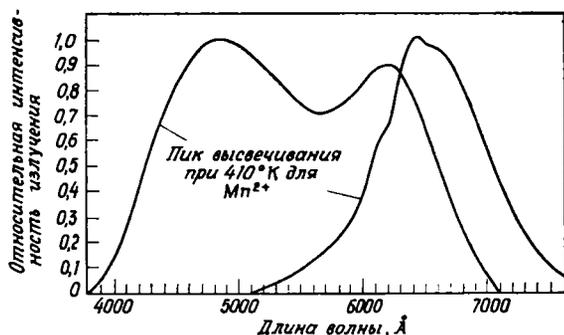
Исследование эмиссионных спектров

Изучение эмиссионных спектров позволяет идентифицировать все ионные уровни Mn^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} в ангидрите и карбонатах, участвующие в излучении [20]. Наиболее детально эта система исследована в кальците, активированном марганцем. Его спектр термолюминесценции показан на фиг. 2. Он состоит из широкого пика с центром около 6500 \AA с явной тонкой структурой.

Обычно полагают, что термолюминесценция обусловлена переходами между основным состоянием и наинизшим возбужденным уровнем эмиссионного центра. У Mn^{2+} , для которого энергетические уровни свободного иона приведены на фиг. 3, основным состоянием является 6S , а наинизшим возбужденным — 4G . Они разделены расстоянием в $26\ 824 \text{ см}^{-1}$, что должно вызвать излучение вблизи 4000 \AA , т. е. гораздо ниже, чем полоса термолю-

минесценции на фиг. 2. Таким образом, кристаллическое поле решетки кальция, очевидно, довольно заметно изменяет расстояние ${}^4G - {}^6S$.

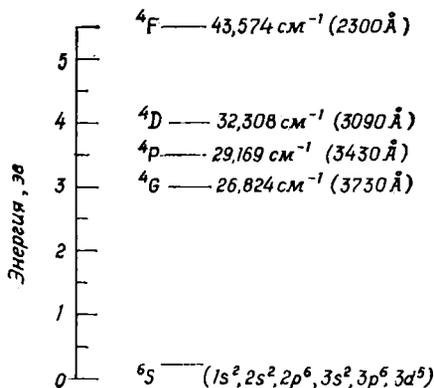
Кроме того, влияние кристаллического поля сказывается на расщеплении возбужденных уровней Mn^{2+} на ряд подуровней. Это расщепление обусловлено свойствами симметрии орбитальных частей волновых функций электронов в незаполненной d -оболочке ионов переходных групп. К таким ионам относится и Mn^{2+} . Существует пять d -орбиталей, любая из которых может быть занята одним электроном. При вхождении иона как замещающей



Ф и г. 2. Спектры термолюминесценции для кальцита, активированного марганцем и свинцом.

примеси в кристаллическую решетку кубической симметрии две из этих орбиталей своими лепестками направляются на ближайшие соседние анионы или лиганды. Они обозначаются как e -орбитали. Другие три, t -орбитали, ориентируются таким образом, что лепестки попадают между лигандами. Силы отталкивания, обусловленные электростатическим полем лигандов,

Ф и г. 3. Диаграмма энергетических уровней для свободного иона Mn^{2+} , на которой энергия возбужденных состояний относительно основного уровня приведена в $см^{-1}$, а соответствующие длины волн — в Å .



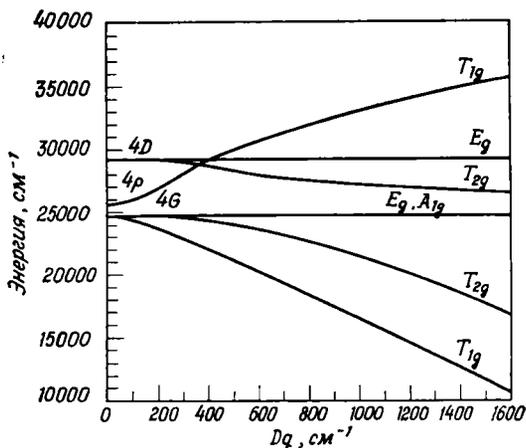
действуют сильнее на e -орбитали, чем на t -орбитали. Поэтому поле лигандов расщепляет энергетический уровень d -электрона на два подуровня.

Когда в d -оболочке имеется несколько электронов, как у Mn^{2+} , между ними возникает взаимодействие, которое вызывает дополнительное расщепление энергетических уровней. Этот вопрос может быть рассмотрен на основе теории групп [1, 4], если предположить, что кристаллическое поле можно аппроксимировать полем лигандов. В этом случае удастся получить уравнения для вычисления диаграммы энергетических уровней в зависимости от силы поля лигандов Dq [24].

На фиг. 4 приведена диаграмма энергетических уровней для Mn^{2+} , найденная с помощью модификации этих уравнений [20]. Ось абсцисс представляет собой энергию основного состояния, которое не расщепляется кубическим полем. Энергетические уровни при $Dq = 0$ (фиг. 3) относятся к сво-

бодному иону. Действие поля лигандов заключается в расщеплении всех квантовых уровней (4G , 4P , 4D и 4F) на ряд подуровней и сдвиге большинства из них по отношению к основному уровню. Символы T_{1g} , E_g и A_{1g} взяты из теории групп для обозначения свойств симметрии.

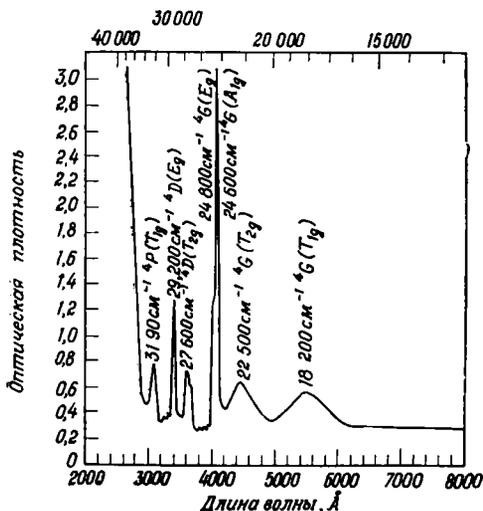
Если для центра Mn^{2+} известна сила поля Dq , то фиг. 4 дает возможность определить расстояния между возбужденными квантовыми уровнями и основ-



Ф и г. 4. Диаграмма энергетических уровней Mn^{2+} в кристаллическом поле кубической симметрии силы Dq .

ным. Обычная процедура определения Dq заключается в подгонке спектра поглощения к энергиям по диаграмме, дающей положение энергетических уровней в зависимости от Dq .

Однако такой способ не может быть применен к кальциту, активированному марганцем. Природные кристаллы кальцита, содержащие Mn , не обнаруживают какой-либо заметной полосы поглощения, которую можно было бы приписать Mn^{2+} . Это и неудивительно, поскольку все переходы от основного состояния на ближайшие возбужденные запрещены. Однако в родохрозите $MnCO_3$, изоморфном кальциту, проявляется вполне отчетливая полоса поглощения, характерная для Mn^{2+} . Межатомные расстояния и симметрия лигандов в активированном марганцем кальците и родохрозите почти

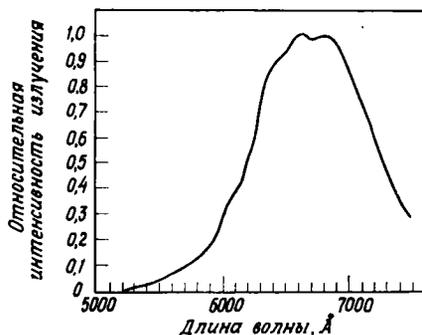


Ф и г. 5. Спектр поглощения природного кристалла родохрозита.

идентичны. Поэтому результаты, полученные из спектров поглощения для последнего, с хорошей точностью применимы и к центру Mn^{2+} в кальците.

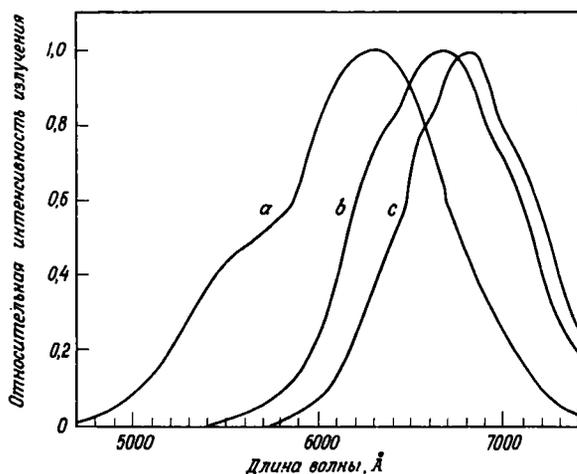
На фиг. 5 приведен спектр поглощения для природного кристалла родохрозита. Наилучшее соответствие с диаграммой энергетических уровней фиг. 4 получается при $Dq = 700\text{ cm}^{-1}$. В этом случае возбужденные уровни, идентифицированные с каждой полосой, совпадают с указанными на фигуре.

С помощью энергетических уровней, определенных из диаграммы на фиг. 4 при $Dq = 700 \text{ см}^{-1}$, можно идентифицировать переход для Mn^{2+} , который вызывает термолюминесценцию в кальците. Известно, что ионный радиус Mn^{2+} в 4G -состоянии меньше, чем в 6S -состоянии, т. е. возникающее излучение, когда ион Mn^{2+} находится в возбужденном состоянии, должно соответствовать Dq , большему, чем 700 см^{-1} . Единственным переходом, отвечающим этому требованию и дающим полосу излучения при 6500 \AA ,



Фиг. 6. Спектр термолюминесценции для пиков высвечивания при 330, 380, 500 и 600° K в доломите, активированном марганцем.

является ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ -переход. Он соответствует $Dq = 1100 \text{ см}^{-1}$ и дает стоковский сдвиг в 800 \AA между поглощением и излучением, что вполне разумно. На этом основании эмиссионный центр, ответственный за термолюминесценцию кальцита, был идентифицирован как ${}^4G(T_{1g})$ -состояние Mn^{2+} .



Фиг. 7. Спектры термолюминесценции для магнезита и арагонита, активированных марганцем.

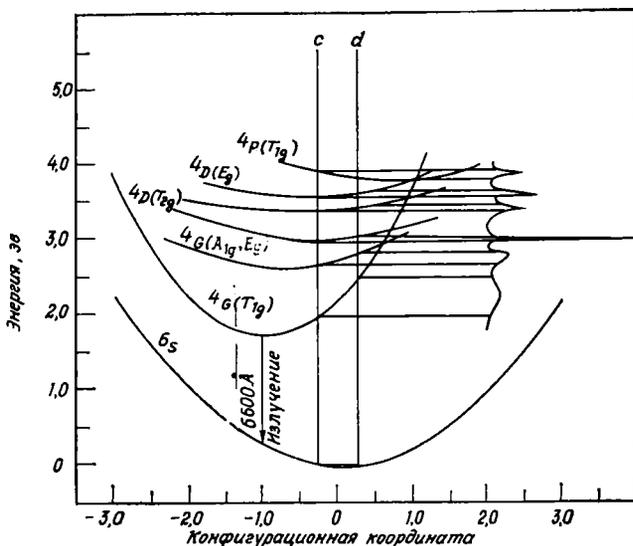
a — пики высвечивания при 180 и 250° K , обусловленные Mn^{2+} , в арагоните; *b* — пик высвечивания при 480° K , обусловленный Mn^{2+} , в магнезите; *c* — пик высвечивания при 230° K , обусловленный Mn^{2+} , в магнезите.

Приведенные выше аргументы применимы также к активированным марганцем доломиту и магнезиту. Их эмиссионные спектры, представленные на фиг. 6 и 7, очень похожи на спектр для кальцита. Поэтому их термолюминесценция была также связана с переходом ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ для Mn^{2+} .

Тонкая структура в полосах излучения кальцита, доломита и магнезита, вероятно, связана с преимущественными колебательными модами ${}^4G(T_{1g})$ -состояния. Некубические компоненты поля лигандов также должны вызывать некоторое расщепление полосы излучения. Структуры кальцита, доломита и магнезита относятся скорее к тригональной симметрии, чем к чисто кубической. Поле лигандов тригональной симметрии расщепляет T_{1g} - и T_{2g} -уровни на пары подуровней. Однако этот эффект должен быть слабым, поскольку он не обнаруживается в спектрах поглощения на фиг. 5.

Спектр термолюминесценции для арагонита, активированного марганцем, помещен на фиг. 7. Он состоит из двух полос около 5600 и 6200 Å. Они расположены слишком близко, чтобы их можно было связывать с различными 4G -уровнями и поэтому были отнесены к расщепленному простому уровню. Можно ожидать, что большая ромбическая компонента поля лигандов в арагоните расщепляет уровни симметрии T_{1g} и T_{2g} на эту величину. Следовательно, излучение может быть идентифицировано или с ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ -, или с ${}^4G(T_{2g}) \rightarrow {}^6S$ -переходами. Первый из них соответствует $Dq = 950 \text{ см}^{-1}$, а последний — $Dq = 1600 \text{ см}^{-1}$. Поскольку структура арагонита менее плотная, чем у кальцита, переход ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ более подходящий. Из-за отсутствия данных по поглощению этот вывод не может быть окончательным.

На основе этих результатов термолюминесценция всех карбонатов, активированных марганцем, идентифицируется с переходом



Фиг. 8. Диаграмма конфигурационных координат для Mn^{2+} в кальците.

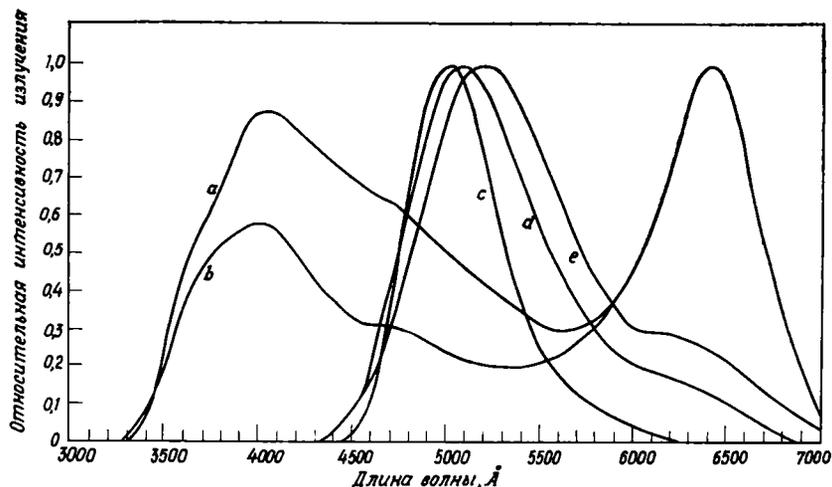
${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ в Mn^{2+} . Одновременно на основе фиг. 4 следует, что переходы с других 4G -уровней на 6S -уровни должны также давать излучение в видимой области. Поэтому возникает вопрос, почему же соответствующие им полосы не наблюдаются в спектре термолюминесценции.

Здесь наиболее очевиден следующий ответ: электроны из этих состояний могут без излучения переходить в ${}^4G(T_{1g})$ -состояние. Это подтверждается построением полуколичественных диаграмм конфигурационных координат для уровней Mn^{2+} в кальците. В основе их лежат спектры поглощения для $MnCO_3$ и известные характеристики орбитальных конфигураций Mn^{2+} .

Результаты, приведенные на фиг. 8, могут быть интерпретированы следующим образом. Кривые, изображающие ход уровней ${}^4G(T_{1g})$ и 6S , не пересекаются и не подходят близко друг к другу. На языке конфигурационных диаграмм это означает, что излучательные переходы, обуславливающие термолюминесценцию, более вероятны, чем безызлучательные. Кривые для всех других возбужденных уровней не такие глубокие. Они пересекают кривую уровня ${}^4G(T_{1g})$ при энергиях, лишь немного превышающих их минимумы. Это означает, что неизлучательные переходы на уровень ${}^4G(T_{1g})$ гораздо вероятнее излучательных переходов в состояние 6S . Таким образом объясняется отсутствие излучения для всех переходов, кроме ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$.

На фиг. 9 представлен спектр термолюминесценции в ангидрите, обусловленный Zn^{2+} и Mn^{2+} . Спектр излучения Mn^{2+} состоит из интенсивной полосы при 5000 Å и гораздо более слабой вблизи 6200 Å. Интенсивность полосы при 6200 Å увеличивается с повышением температуры. Диаграмма фиг. 4 все же применима, хотя структура ангидрита такова, что должна существовать довольно большая некубическая компонента потенциала кристаллического поля.

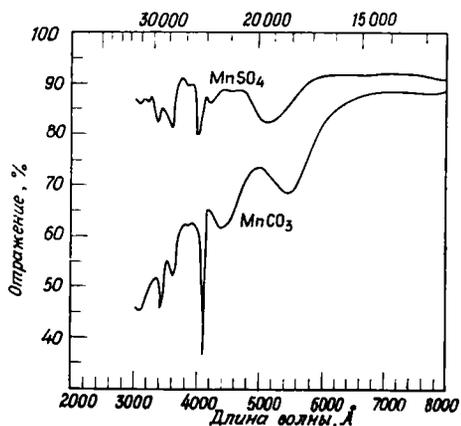
В таком случае полезны данные по спектрам поглощения для MnSO_4 . В этом соединении и в ангидрите, активированном марганцем, межатомные расстояния и симметрия лигандов почти одинаковы. Из-за отсутствия ионокристаллов MnSO_4 использовались спектры отражения для порошковых образцов.



Ф и г. 9. Спектр термолюминесценции в ангидрите, активированном марганцем и цинком.

a — пик высвечивания при 330° К, обусловленный Zn^{2+} ; *b* — пик высвечивания при 180° К, обусловленный Zn^{2+} ; *c* — пик высвечивания при 120° К, обусловленный Mn^{2+} ; *d* — пик высвечивания при 390° К, обусловленный Mn^{2+} (низкотемпературная сторона); *e* — пик высвечивания при 390° К, обусловленный Mn^{2+} (высокотемпературная сторона).

На фиг. 10 приведен типичный спектр отражения для MnSO_4 . Сюда же для сравнения включен спектр для порошкового образца MnCO_3 . В грубом приближении его поведение легко объясняется с помощью спектра поглощения для монокристалла, приведенного на фиг. 5. Сравнение результатов для MnSO_4 с данными фиг. 4 показывает, что полоса излучения в ангидрите при 5000 Å обязана переходу ${}^4\text{G}(\text{T}_{2g}) \rightarrow {}^6\text{S}$. Это соответствует $Dq = 1200 \text{ см}^{-1}$ для ${}^4\text{G}(\text{T}_{2g})$ -состояния и стоксовскому сдвигу в 250 Å между поглощением и излучением. Полоса при 6200 Å должна быть скорее связана с более высоким



Ф и г. 10. Спектр отражения порошка MnSO_4 , сопоставленного со спектром для порошка MnCO_3 .

колебательным уровнем состояния ${}^4\text{G}(\text{T}_{2g})$, чем с переходом ${}^4\text{G}(\text{T}_{1g}) \rightarrow {}^6\text{S}$. Для того чтобы наблюдался этот переход, Mn^{2+} в ${}^4\text{G}(\text{T}_{1g})$ -состоянии должен обладать большим ионным радиусом, чем в ${}^4\text{G}(\text{T}_{2g})$ -состоянии, хотя известно, что справедливо обратное.

Полоса термолюминесценции в ангидрите, активированном цинком (см. фиг. 9), отнесена к переходу между T_{2g} - и E_g -уровнями основного состоя-

ния Zn^{2+} . Предполагается, что в кальците, активированном свинцом, $^1P_1 - ^1S_0$ - и $^3P_1 - ^1S_0$ -переходы дают пару полос термолюминесценции, показанных на фиг. 2. Эмиссионные центры, вызывающие термолюминесценцию в кварце, до сих пор не идентифицированы.

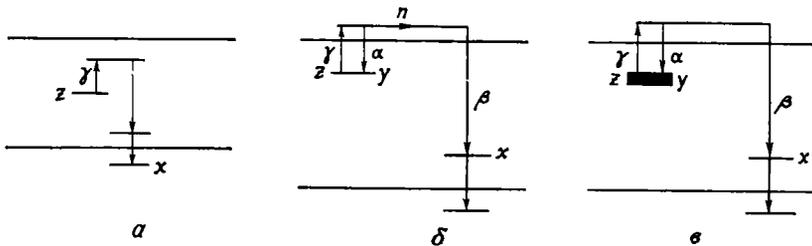
Тушащее действие Fe^{3+} в термолюминесценции карбоната уже было рассмотрено на основе теории кристаллического поля. Вполне возможно, что тушащее действие Fe^{3+} основано на конкуренции между Fe^{3+} - и Mn^{2+} -центрами за приобретение энергии возбуждения, освобождающейся при опустошении ловушек. Показано, что $^4G(T_{1g}) \rightarrow ^6S$ -переход в Fe^{3+} должен соответствовать излучению вблизи 10 000 Å. Оно не может быть получено при обычных измерениях кривой высвечивания и проявляется лишь в тушении излучения Mn^{2+} . Нам не удалось получить такого излучения в синтетических образцах кальцита, содержащих Mn^{2+} и Fe^{3+} , но другие авторы наблюдали в природных кристаллах полосу излучения вблизи 10 000 Å, которая может быть отнесена к $^4G(T_{1g}) \rightarrow ^6S$ -переходу в Fe^{3+} [2].

ЗАХВАТЫВАЮЩИЕ ЦЕНТРЫ

В этом разделе мы рассмотрим три типа исследований, которые дают возможность получить сведения о захватывающих центрах. Это — затухание флуоресценции, электронная проводимость и изучение окрашенных центров. Исследование затухания флуоресценции было применено ко всем шести рассмотренным здесь минералам. Измерения электронной проводимости были проделаны в кварце и кальците. Однако информация, полученная на основе этих результатов, весьма ограничена. Окрашенные центры излучались только в кальците, результаты исследований оказались чрезвычайно полезными. По окрашенным центрам в кварце имеется обширная литература, но, очевидно, ни один из них не связан с термолюминесценцией природных образцов [19].

Затухание флуоресценции

Для получения затухания флуоресценции образец сначала возбуждается в течение определенного времени при постоянной температуре. Затухание излучения измеряется затем как функция времени, начиная с конца



Ф и г. 11. Возможные механизмы затухания флуоресценции.

a — локализованный процесс; *b* — процесс переноса заряда; *c* — распределение ловушек по области энергий.

периода возбуждения. Для получения более значимых результатов необходимо, чтобы измерения проводились при температурах, близких к температурам изолированных пиков на кривой высвечивания.

Возможны два общих типа механизмов затухания (фиг. 11). Первый из них — локализованный процесс, при котором носители заряда связаны с одним и тем же центром на стадиях освобождения из ловушек и излучения. Скорость излучательного перехода, таким образом, равна скорости освобож-

дения ловушек, или

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dz}{dt} = \gamma z, \quad (1)$$

где x и z — плотности излучательных центров и ловушек соответственно, а γ — постоянная скорости. Это приводит к экспоненциальному закону затухания:

$$I = \frac{dx}{dt} = \gamma z_0 e^{-\gamma t}, \quad (2)$$

где z_0 — число занятых ловушек после прекращения возбуждения.

Второй механизм объединяет случаи, когда носители заряда свободно мигрируют в решетке в промежутки времени между освобождением из ловушек и процессом излучения. Это приводит к степенному выражению для закона затухания. Наиболее общий случай иллюстрируется схемой б фиг. 11. Переходы здесь описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{dy}{dt} = -\gamma z + \alpha ny, \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = \beta nx, \quad (4)$$

$$\frac{dn}{dt} = \gamma z - \alpha ny - \beta nx, \quad (5)$$

$$N = y + z, \quad (6)$$

где y — плотность незанятых ловушек, которые могут участвовать в повторном захвате, а N — полная плотность ловушек. Постоянные скорости — те, что указаны на фигуре, а n — плотность электронов в полосе проводимости.

Можно показать [17], что для большей части периода затухания справедливо следующее предположение:

$$\frac{dn}{dt} \approx 0, \quad (7)$$

$$x_0 \approx z_0. \quad (8)$$

Комбинация всех этих уравнений дает

$$I = \frac{dx}{dt} = \frac{\beta \alpha x^2}{\alpha(N-x) + \beta x}, \quad (9)$$

$$\gamma t = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \lg \left(\frac{z_0}{x}\right) + \frac{N\alpha}{\beta} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{z_0}\right). \quad (10)$$

Затухание I как функция t получается одновременным решением уравнений (9) и (10) методом итераций. Показано [17], что кривая затухания, полученная таким образом, имеет форму

$$I = I_0 \left(\frac{b}{b+t}\right)^m \quad (11)$$

для всех значений t , кроме очень больших. Все кривые затухания для кальцита, доломита, магнезита, арагонита, ангидрита и кварца соответствуют этому выражению при не слишком больших t . Это иллюстрируется кривыми для типичных образцов кальцита, представленными на фиг. 12.

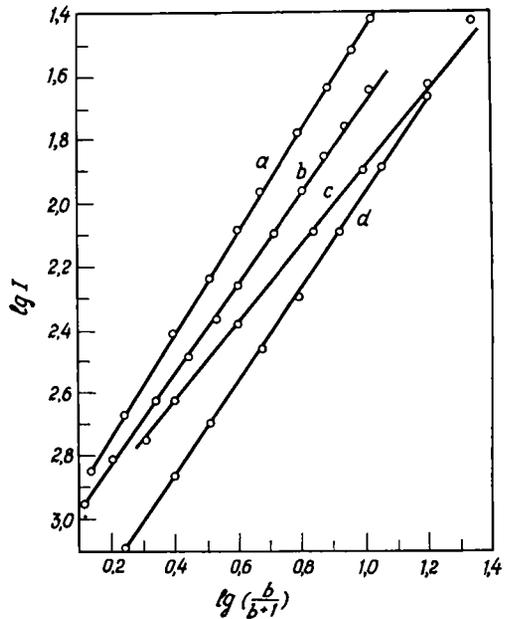
Константы b и m в уравнении (11) не могут быть непосредственно связаны с параметрами затухания, за исключением тех случаев, когда $\alpha/\beta = 1$. Тогда $b = N/\gamma z_0$ и $m = 2$, что соответствует так называемому бимолекулярному процессу затухания. Для $\alpha/\beta \neq 1$ наилучшее соответствие между уравнением (11) и кривой затухания все же получается при $b \approx N/\gamma z_0$.

Таким образом, во всех случаях b грубо пропорционально доле заполненных ловушек и должно уменьшаться с увеличением времени возбуждения.

Прогнозы относительно поведения m осуществляются аналогичным образом. Показано, что m должно возрастать с увеличением времени возбуждения, если $m > 2$, уменьшаться, когда $m < 2$, и оставаться постоянным в случае $m = 2$.

Уравнение (11) соответствует кривым затухания для природных минералов, рассмотренных здесь, так же хорошо, как и для большого числа других термолуминесцирующих материалов [9].

Однако поведение b и m в природных минералах не совпадает с предсказанным выше. Это иллюстрируется данными по затуханию (табл. 3). Приведенные результаты показывают, что b увеличивается со временем возбуждения или остается постоянным почти во всех случаях. Также и изменения в величине m не согласуются с предсказанным поведением в по-



Ф и г. 12. Кривые затухания фосфоресценции для образцов кальцита, содержащих $100 \cdot 10^{-6} \text{ Mn}^{2+}$.

a: $T = 325^\circ \text{ K}$, время возбуждения 45 сек, $b = 40$; b: $T = 325^\circ \text{ K}$, время возбуждения 300 сек, $b = 50$; c: 325° K , время возбуждения 1 сек, $b = 10$; d: $T = 325^\circ \text{ K}$, время возбуждения 7,5 сек, $b = 20$.

давляющем большинстве случаев. Следовательно, модель, характеризующая уравнениями (3) — (10), не подходит для природных минералов, хотя она и дает правильную форму кривой затухания.

Мы предложили другую модель [18], которая дает кривую затухания, соответствующую уравнению (11), и предсказывает правильное поведение b и m . Она включает два основных предположения: 1) ловушки распределены по области энергий, 2) процесс затухания определяется скоростью освобождения ловушек.

В поддержку первого предположения имеется достаточно доказательств. Например, наблюдается, что нагревание возбужденного образца до температур чуть ниже температуры пика высвечивания сдвигает пик в сторону более высоких температур после охлаждения и повторного нагревания. Кроме того, при возбуждении при температурах, близких к температуре пика, последний сдвигается в сторону низких температур с увеличением времени возбуждения. В первом приближении кинетической теории освобождения ловушек температура пика высвечивания должна в обоих случаях оставаться постоянной¹.

Разумность второго предположения доказывается следующими аргументами. Среднее время τ , требуемое для того, чтобы эмиссионный центр

¹ Однако в [29] показано, что наблюдаемое поведение может объясняться во втором приближении теории процесса освобождения ловушек, который включает рекомбинацию противоположно заряженных центров.

захватил электрон, освободившийся из ловушки, равно

$$\tau = \frac{1}{sux}, \quad (12)$$

где s — поперечное сечение захвата, а u — тепловая скорость свободных электронов. Это же самое уравнение справедливо и в случае повторного захвата. Можно ожидать, что s должно быть порядка 10^{-15} см² для самых низких температур измерения, указанных в табл. 2, а $u \sim 10^7$ см/сек. Следовательно, $x \sim 10^{17}$ см⁻³ должно соответствовать $\tau \sim 10^{-9}$ сек.

Среднее время жизни захваченного электрона, однако, равно

$$\Lambda = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\nu e^{-E/kT}}, \quad (13)$$

где γ — частотный фактор, а E/kT — бoльцмановский множитель. При обычных условиях $\Lambda \sim 1$ сек при температурах пика высвечивания. Следовательно, при температурах не более чем на 50—100° К выше температуры пика высвечивания $\tau \ll \Lambda$. Такое заключение справедливо даже для длинных времен затухания, когда x уменьшается в 10^3 раз или больше. Это означает, что ловушки освобождаются гораздо медленнее, чем происходит повторный захват или захват электронов эмиссионными центрами. Поэтому процесс затухания определяется скоростью процесса освобождения ловушек. При таких условиях не существует различий между механизмами, проходящими с локализацией (фиг. 11, а) и без нее (фиг. 11, б).

Чтобы получить выражение закона затухания для ловушек, распределенных по области энергий, необходимо принять во внимание характер заполнения этих ловушек при возбуждении. При температурах, намного меньших температуры пика высвечивания, происходит одинаковое заполнение всех ловушек. Но при температурах, близких к температуре пика, более глубокие ловушки будут заполняться быстрее, так как время жизни более мелких ловушек короче (см. уравнение 13).

Скорость заполнения ловушек N_E , распределенных по области энергий, следующая:

$$\frac{dz}{dt} = \xi (N_E - z) - \gamma z, \quad (14)$$

где ξ — константа скорости захвата, а t — время возбуждения. Наиболее логическим выбором для N_E будет гауссово распределение

$$N_E = N_0 e^{-\delta(E-E_0)^2}, \quad (15)$$

где δ — параметр распределения, а N_0 и E_0 — константы. Уравнения (14) и (15) дают распределение заполненных ловушек:

$$z(E) = \left(\frac{\xi N_0}{\gamma + \xi} \right) e^{-\delta(E-E_0)^2} [1 - e^{-(\gamma + \xi)t}]. \quad (16)$$

Это уравнение само является приблизительно гауссовым по форме. Таким образом,

$$z(E) \approx S e^{-\sigma(E-E_m)^2}. \quad (17)$$

Затухание фосфоресценции для такого распределения заполненных ловушек дается уравнением

$$I = - \frac{dz}{dt} = \int_0^{\infty} \gamma z(E) e^{-\nu t} dE, \quad (18)$$

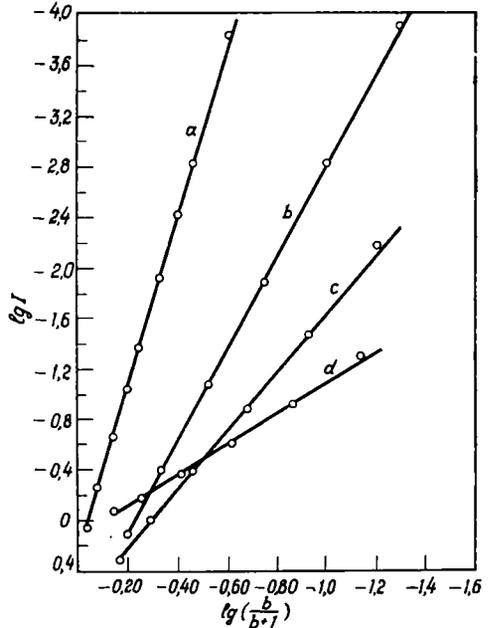
где t теперь относится ко времени затухания, измеряемому от конца возбуждения. Если (15) подставить в (16) и затем численно проинтегрировать,

то полученный результат соответствует уравнению (11) для большей части кривой затухания. Наилучшее согласие получается при

$$b = \frac{\sigma E_m^2}{v (kTE_c)^2}, \tag{19}$$

где E_c — постоянная порядка 0,01 эв. Фиг. 13 иллюстрирует характер соответствия для параметров типичных природных минералов. Можно показать, что правая сторона уравнения (17) увеличивается со временем возбуждения, как и в табл. 3, до более или менее постоянного значения при температурах, близких или более низких, чем температура пика высвечивания. Поведение b и m , рассмотренное на основе этих уравнений, также оказывается в качественном согласии с результатами табл. 3.

В грубом приближении кривая затухания для гауссового распределения совпадает с теми, которые получаются для кривых распреде-



Фиг. 13. Теоретические кривые затухания, основанные на уравнениях (11), (18) и (19) при $E_m = 1,2 \cdot 10^{-12}$ эрг,
 $v = 1,4 \cdot 10^7$ сек⁻¹.

a) $\sigma = 5 \cdot 10^{26}$, $T = 440^\circ$ К, $b = 160$; b) $\sigma = 10^{26}$, $T = 480^\circ$ К, $b = 32$; c) $\sigma = 10^{26}$, $T = 440^\circ$ К, $b = 32$; d) $\sigma = 10^{26}$, $T = 400^\circ$ К, $b = 38$.

ления, имеющих прямоугольную форму или спадающих экспоненциально в ту и другую сторону от центрального значения.

Следовательно, приведенные выше аргументы могут быть применены почти к любому распределению ловушек, если их энергия мала по сравнению со средней глубиной ловушки.

Электрические измерения

Одновременные измерения электрической проводимости и кривой высвечивания дают сведения о механизме освобождения ловушек, связанном с каждым пиком высвечивания. Совпадение пика проводимости и пика высвечивания указывает на то, что ловушка освобождается в процессе ионизации, как на фиг. 11, б. Отсутствие пика проводимости указывает на локализованный перенос захваченного заряда, как на фиг. 11, а.

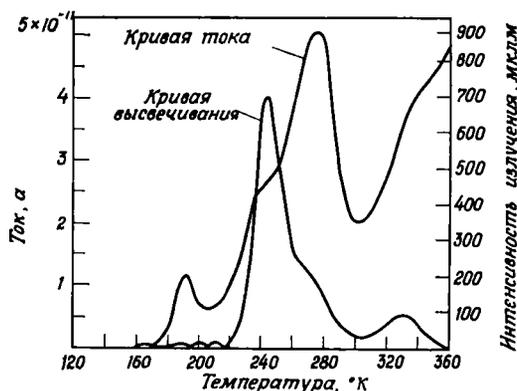
Простые измерения проводимости в постоянном электрическом поле имеют то преимущество перед измерениями диэлектрических потерь в переменном электрическом поле, что последние зачастую трудно интерпретировать. Однако измерения в постоянном электрическом поле могут быть проведены только на монокристаллах.

Мы изучали поведение проводимости в кальците и кварце, для которых имеются монокристаллы, а свойства термолюминесценции такие же, как и у соответствующих горных пород. Результаты исследования не имеют слишком большого значения, так как измерения ограничены областью температур ниже комнатной.

При температуре выше комнатной появляется ионная проводимость, которая затушевывает электронный ток, связанный с термолюминесценцией.

В кварце наблюдается несколько заметных пиков высвечивания в области температур от жидкого азота до комнатной. Но в кальците самый низкий по температуре пик, представляющий интерес, находится при 350°K , когда ионный ток весьма существен. Однако оценка порядка величины показывает [21], что электронный ток, обусловленный ионизацией, все же можно зафиксировать.

Измерения проводимости в кварце осуществлялись [19] путем помещения кристалла с напыленными серебряными электродами между контактов, к которым было приложено электрическое поле в 50—100 в. Один из контактов представлял собой основание откачанного сосуда Дьюара, который



Ф и г. 14. Кривая проводимости в постоянном электрическом поле для монокристаллов кварца, измеренная одновременно с кривой высвечивания.

мог охлаждаться до температуры жидкого азота. Нагревательный патрон в основании обеспечивал нагревание кристалла с линейной скоростью, как и при обычных измерениях кривой высвечивания. Бериллиевое окно давало возможность облучать кристалл рентгеновскими лучами.

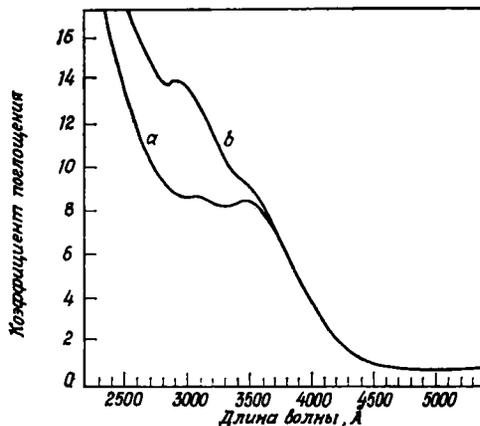
После облучения при температуре жидкого азота кристалл нагревался и с помощью электрометра с чувствительностью 10^{-12} а измерялся ток. Результаты для типичного кристалла кварца сопоставлены на фиг. 14 с соответствующей кривой высвечивания. Они показывают, что пики высвечивания при 190, 240, 270 и 330°K , очевидно, связаны с процессами ионизации. Между относительными интенсивностями пиков кривой высвечивания и пиков тока существуют заметные различия. Они должны быть отнесены к различиям в выходе термолюминесценции для различных уровней захвата. При температуре выше 350°K благодаря ионной проводимости ток резко возрастает.

Аналогичные измерения на кристаллах кальцита не обнаружили пиков тока, соответствующих характерному пику при 350°K на кривой высвечивания. Влияние ионной проводимости было сведено к минимуму путем использования импульсной техники. Однако полученные результаты все же неубедительны.

Изучение окрашенных центров

Если монокристаллы кальцита, обладающие термолюминесценцией, облучить рентгеновскими лучами, они приобретают янтарную окраску благодаря присутствию окрашенных центров. Тогда в ультрафиолетовой области возникают интенсивные, плохо разрешенные полосы поглощения, как это показано на типичном спектре поглощения (фиг. 15). Все полосы поглощения остаются стабильными в течение длительного периода в темноте при

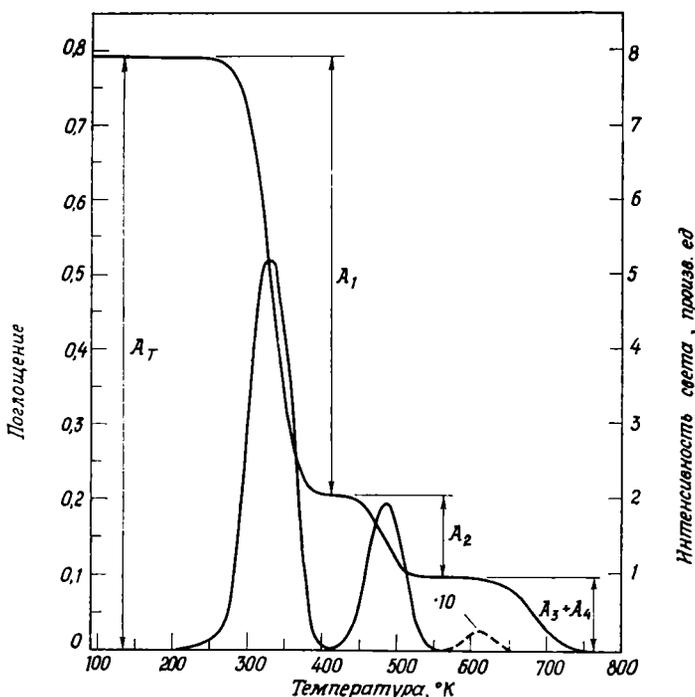
температуре жидкого азота, но кристалл полностью обесцвечивается в большинстве случаев при нагревании до 500°С. Тепловое обесцвечивание происходит в четыре этапа при температурах 350, 500, 600 и 680° К.



Ф и г. 15. Спектр поглощения облученного рентгеновскими лучами термолюминесцирующего кристалла кальцита, измеренный в поляризованном свете.

a — вектор *E* параллелен оси *C*, *b* — вектор *E* перпендикулярен оси *C*.

Первые три из них совпадают с температурами интенсивных характеристических пиков на кривой высвечивания для кальцита [21] (фиг. 16).



Ф и г. 16. Кривая высвечивания термолюминесцирующего кристалла, измеренная одновременно с кривой термического обесцвечивания, на которой обнаруживается изменение в поглощении излучения для $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ по мере нагревания кристалла.

На фиг. 16 сопоставляется кривая теплового обесцвечивания в области 3500 Å с одновременно измеренной кривой высвечивания типичного кристалла.

Эти измерения проводились с помощью двойных дьюаров, помещаемых в камеру для образца регистрирующего спектрофотометра. Тонкий кристалл кальцита располагался на дне внутреннего дьюара, где он мог охлаждаться почти до температуры жидкого азота. Вращением одной секции дьюара кристалл можно было установить или на световом пути спектрофотометра, или потока излучения внешней рентгеновской трубки.

Миниатюрный фотоумножитель, который находился на одном конце кристалла, служил для измерения интенсивности термолюминесценции. Нагревательный патрон в основании дьюара обеспечивал нагревание кристалла от температур жидкого азота до 450°C с линейной скоростью. После облучения кристалл поворачивался по направлению на спектрофотометр и нагревался. Изменения в поглощении затем фиксировались одновременно с интенсивностью термолюминесценции и температурой.

Кривая фиг. 16 получена для длины волны 3500 \AA . На кривых, измеренных при других длинах волн ультрафиолетового диапазона, обнаруживаются стадии обесцвечивания такой же степени и при тех же температурах. Это означает, что при нагревании обесцвечивание на всех длинах волн происходит одновременно.

Результаты, приведенные на фиг. 16, довольно убедительно доказывают, что окрашенные центры, которые обуславливают ультрафиолетовое поглощение в кальците, являются захватывающими центрами, вызывающими термолюминесценцию. Коэффициент поглощения связывается с плотностью окрашенных центров с помощью формулы Смакуласа. Следовательно, изменение поглощения во время стадии обесцвечивания — мера числа освобожденных ловушек. Число излучательных переходов Mn^{2+} , обуславливающих пик высвечивания, может быть также определено путем сравнения интенсивностей термолюминесценции кристалла и источника известной яркости. Следовательно, кривая такого типа, как на фиг. 16, дает всю информацию, необходимую для вычисления выхода термолюминесценции.

Таблица 4

Сопоставление плотности аннигилирующих окрашенных центров z_0 с числом излучательных переходов X , обуславливающих пик высвечивания. Индексы 1 и 2 относятся к пикам высвечивания при 350 и 500°K соответственно. Также даны плотность ионов Mn^{2+} , N , относительная интенсивность люминесценции L , возбужденной рентгеновским облучением при комнатной температуре.
* означает, что кристалл разрушился при нагревании

Кристалл	N	L	Z_1	X_1	ϵ_1	Z_2	X_2	ϵ_2
14	$2,8 \times 10^{19}$	0,49	$2,0 \times 10^{16}$	$1,1 \times 10^{16}$	0,55	$0,42 \times 10^{16}$	$0,17 \times 10^{16}$	0,40
18	3,6	0,45	1,8	0,52	0,29	0,33	0,028	0,085
30	3,1	0,30	2,3	0,37	0,16	*	*	
32	4,1	0,49	2,1	0,94	0,45	0,21	0,0034	0,0016
33	2,1	0,31	2,2	0,62	0,28	*	*	
34	3,3	0,53	1,4	0,91	0,65	0,94	0,18	0,19
40	6,5	0,93	1,2	1,2	1,0	0,90	0,38	0,42
41	4,9	1,0	1,3	1,6	1,2	1,5	1,1	0,73
52	3,0	0,33	2,1	0,58	0,28	0,36	0,13	0,36

Измерения выхода термолюминесценции полезны для понимания многих деталей механизма термолюминесценции в кальците. В табл. 4 приведены некоторые результаты для типичных кристаллов кальцита, которые иллюстрируют это. N — плотность центров Mn^{2+} , z — число освобожденных ловушек, а x — число излучательных переходов, которые обуславливают

пик высвечивания, L — относительная интенсивность люминесценции, полученной при возбуждении кристаллов рентгеновскими лучами при комнатной температуре. Выход термолюминесценции дается отношением x/z , индексы 1 и 2 относятся к пикам высвечивания при 350 и 500° К соответственно.

Результаты табл. 4 показывают, что в некоторых кристаллах, таких, как 40 и 41, по существу все ловушки, освобожденные при температуре пика высвечивания при 350° К, обуславливают термолюминесценцию. Действительно, число переходов Mn^{2+} в кристалле 41 фактически превышает число освобожденных ловушек, обеспечивая выход больше 1. В других кристаллах, таких, как 20 и 33, при пике высвечивания 350° К наблюдается выход меньше 30%. Результаты для пика при 500° К дают гораздо меньший выход при больших пределах изменений. Было показано, что это уменьшение в величине выхода не может быть связано с эффектами тушения.

Доля ионов Mn^{2+} , вызывающих излучение, очень мала, порядка 10^{-4} . Это еще одна характерная особенность кристаллов. Кроме того, нет никакой корреляции между плотностью окрашенных центров и содержанием Mn^{2+} или между интенсивностью люминесценции L и числом термолюминесцентных переходов X .

Можно показать, что большая часть результатов табл. 4 не согласуется с общепринятой моделью термолюминесценции, представленной на фиг. 11. Рассмотрим, например, нелокализационный механизм (фиг. 11, б). В этом случае следует ожидать приблизительного соответствия между L и X , поскольку большинство эмиссионных центров, возбуждаемых при освобождении ловушек, должны также возбуждаться рентгеновскими лучами. Кроме того, выход термолюминесценции должен быть гораздо меньше 1 и примерно одинаковым для пиков высвечивания при 350 и 500° К. Все эти особенности прямо противоположны наблюдаемым результатам.

Механизм термолюминесценции, согласующийся со всеми результатами табл. 4, основывается на безызлучательной передаче энергии между рекомбинационными центрами и ионами Mn^{2+} . Известно, что подобные процессы происходят при сенсibilизованной люминесценции, обычной в кальците, активированном марганцем [7]. Сенсibilизованная люминесценция включает передачу энергии возбуждения от сенсibilизаторов, таких, как Се или Рb, к ионам Mn^{2+} . В случае термолюминесценции роль сенсibilизаторов переходит к окрашенным центрам. Когда окрашенные центры оказываются термически обесцвеченными, происходит рекомбинация между противоположно заряженными носителями, а освободившаяся энергия передается ионам Mn^{2+} для возбуждения излучения.

Показано, что выход процесса сенсibilизации должен быть критической функцией расстояния между сенсibilизатором и эмиссионным центром. Предсказывается, что выход термолюминесценции должен быть пропорционален r^{-6} , где r — расстояние между рекомбинационным центром и ионом Mn^{2+} [5]. Следовательно, термолюминесцентное излучение будет очень маловероятным, если только ион Mn^{2+} не локализуется так, что одним или двумя его ближайшими соседями будут рекомбинационные центры.

Отсюда следует, что небольшие вариации в относительном распределении ионов Mn^{2+} и рекомбинационных центров могут вызвать очень большие изменения в выходе термолюминесценции, как это видно из табл. 4. Микрофотографии катодолюминесценции монокристаллов кальцита показывают, что распределение Mn^{2+} в большинстве кристаллов очень неоднородно [27]. Поэтому можно ожидать, что доля рекомбинационных центров, имеющих своим ближайшим соседом ионы Mn^{2+} , будет слишком непостоянной, чтобы с помощью ее описать флуктуации выхода термолюминесценции в табл. 4. Выход больше чем 100% также можно объяснить, так как показано, что механизм сенсibilизации может вызывать одновременное возбуждение более чем одного эмиссионного центра [6].

Таким образом, все характерные особенности табл. 4 могут быть объяснены на основе механизма передачи энергии.

Очень мало известно о самих окрашенных центрах. Из спектрографического анализа ряда кристаллов не следует никаких указаний на то, что ими являются примеси. Очевидно, нужно учесть дефекты решетки. Структура радикала CO_3^- анизотропна, а Ca^{2+} — нет. Следовательно, сильный дихроизм полосы при 2900 Å (фиг. 15) может быть объяснен, если предположить, что один из дефектов связан с ионом углерода. Действительно, было высказано предположение, что полоса при 2900 Å обусловлена ионом CO_3^- [8]. Это не кажется невероятным в свете последних данных [3], и, во всяком случае, можно предполагать, что дихроизм обусловлен некубическими компонентами кристаллического поля.

Подробности процесса рекомбинации также остаются неясными. Простейший механизм заключается в миграции свободных носителей заряда одного знака к захваченным носителям заряда противоположного знака. Однако это не подтверждается экспериментами по электронной проводимости при температуре 350° К, соответствующей пику высвечивания.

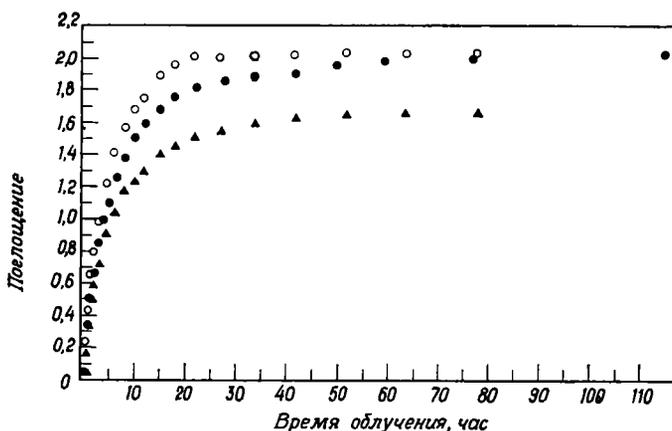
Была предложена альтернативная модель, согласно которой сами окрашенные центры должны становиться подвижными с повышением температуры. Затем предположили, что противоположно заряженные центры движутся достаточно близко друг от друга, чтобы была возможна рекомбинация через туннелирование или какое-нибудь другое локализованное взаимодействие. На основе данных по ионной проводимости кальцита было сделано заключение, что подвижность дефектов мала при температуре ниже 500° К. Это означает, что на стадии обесцвечивания при 350° К не может осуществляться миграция окрашенных центров на расстояния большие нескольких постоянных решетки. Следовательно, к недостаткам этой модели можно причислить обесцвечивание значительной доли окрашенных центров при температуре 350° К, соответствующей пику высвечивания. С помощью этого механизма также трудно объяснить существование четырех стадий обесцвечивания.

Некоторые важные сведения о процессе заполнения ловушек могут быть извлечены из измерения кривых роста концентрации окрашенных центров [22]. Они получаются путем измерения изменения поглощения во время каждой стадии обесцвечивания после облучения в течение различного времени. Таким способом могут быть получены кривые изменения концентрации для каждого типа захватывающих центров как функции A_1 , A_2 , A_3 или A_4 , изображенных на фиг. 16, от времени облучения. Однако в действительности во всех изученных в данном случае кристаллах обнаруживается заметное перекрывание между стадиями обесцвечивания при 600 и 680° К. Поэтому нельзя провести индивидуальных определений A_3 и A_4 как функции дозы облучения.

Кривые роста должны рассматриваться с учетом существования двух типов термолюминесцентных кристаллов кальцита с различными свойствами окрашенных центров. Для удобства они названы кристаллами типа I и типа II. Наблюдаются слабые различия в их спектрах поглощения и заметная разница в свойствах термолюминесценции. Кристаллы типа I имеют кривую высвечивания, близкую к кривой для известняков с интенсивными пиками при 350, 500 и 600° К и стадиями обесцвечивания при 350, 500, 600 и 680° К, как на фиг. 16. У кристаллов типа II пики при 500 и 600° К очень слабы и по существу все окрашенные центры обесцвечиваются на стадии 350° К. Кривые роста окрашенных центров заметно различны, и у кристаллов типа I насыщение происходит гораздо раньше. На фиг. 17 и 18 представлены некоторые типичные кривые роста.

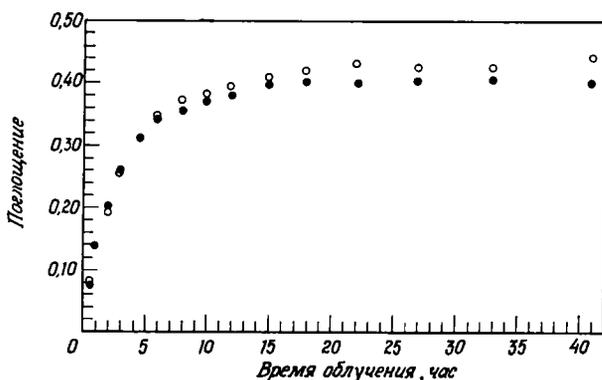
Эти результаты могут быть успешно объяснены, если учесть, что процесс заполнения ловушек включает захват свободных электронов. Чтобы

понять это, необходимо рассмотреть все взаимодействия, которые могут существовать в тех случаях, когда свободные электроны возникают в присутствии захватывающих центров. Электроны могут быть захвачены одним из типов ловушек, они могут рекомбинировать со свободными или же захваченными дырками, получающимися при захвате свободных электронов.



Ф и г. 17. Кривые роста для A_1 и A_T в кристалле типа I и для $A_1 \approx A_T$ в кристалле типа II.
 ● — рост A_1 в кристалле типа I № 12; ▲ — рост A_1 в кристалле типа II № 15; ○ — рост A_T в кристалле типа I № 12.

Рекомбинация может также происходить между захваченными электронами и свободными дырками. Кинетические уравнения, учитывающие все эти взаимодействия, были получены Пейджем [25] и Леви [10].



Ф и г. 18. Кривые роста для A_2 и $A_3 + A_4$ в кристалле типа I.
 ● — рост A_2 в кристалле № 19.
 ○ — рост $A_3 + A_4$ в кристалле № 19.

В грубом приближении кривые роста окрашенных центров в кальците могут быть рассмотрены на основе чрезвычайно простой модели. Предположим, что дырки неподвижны и только электроны могут свободно мигрировать к захватывающим центрам. Если n представляет различные типы захватывающих центров, то соответствующие кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dn_i}{dt} = \beta_{ix}(N_i - n_i), \tag{20}$$

$$\frac{dx}{dt} = R - \alpha xy - \sum_{j=1}^n \beta_{jx}(N_j - n_j) \approx 0, \tag{21}$$

$$y = x + \sum_{j=1}^n n_j \approx \sum_{j=1}^n n_j, \tag{22}$$

где N_i и n_i — соответственно плотности дырок и окрашенных центров сорта i ; x — плотность свободных электронов, а y — плотность дырок, возникших в процессе ионизации, α и β — вероятности рекомбинации между свободными электронами и дырками и захвата свободных электронов ловушками типа i соответственно.

Если решить уравнение (21) относительно x и результат подставить в (20), получим

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{R\beta_i(N_i - n_i)}{\alpha \sum_{j=1}^n n_j + \sum_{j=1}^n \beta_j(N_j - n_j)}. \quad (23)$$

Можно показать [10], что это приводит к соотношению

$$\lg u_i = \frac{\beta_i}{\beta_h} \lg u_h, \quad (24)$$

где $u_i = 1 - n_i/N_i$. Из эксперимента имеем $u_i = 1 - A_i/A_{is}$, где A_i — изменение в поглощении на i -й стадии обесцвечивания (см. фиг. 16), а A_{is} — значение A_i при насыщении.

Если имеются данные по кривым роста для каждого сорта захватывающих центров, присутствующих в кристалле, то уравнение (24) может быть использовано для получения решения для каждого из n_i . Эти решения могут быть приведены в соответствие с кривыми роста с помощью изменяемого параметра α .

В кристаллах кальцита типа I кривые роста имеются только для стадий обесцвечивания при 350 и 500° К ввиду перекрытия между двумя другими. Следовательно, описанный выше способ не может быть применен к ним полностью. Однако справедливость уравнения (24) подтверждается для u_1 и u_2 (стадии обесцвечивания при 350 и 500° К) во всех исследованных кристаллах типа I.

В кристаллах типа II можно пренебречь вкладом от u_2 , u_3 и u_4 . тогда уравнение (23) приводит к

$$\frac{\lg u_1}{1 - u_1} = - \frac{\beta_1 R}{\alpha N_1} \left(\frac{t}{1 - u_1} \right) + \frac{\beta_1 - \alpha}{\alpha}. \quad (25)$$

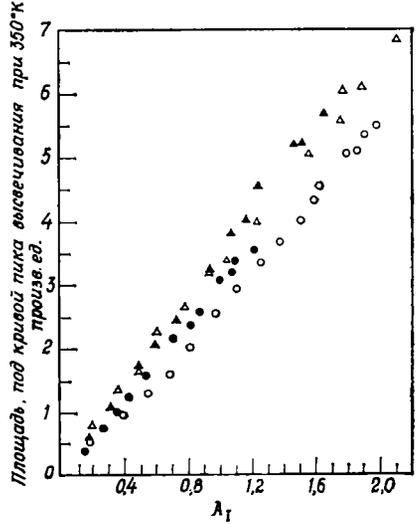
Это выражение, однако, не соответствует кривой роста для кристаллов типа I, как следует из нелинейной зависимости $\frac{\lg u_1}{1 - u_1}$ от $\frac{t}{1 - u_1}$. Мы пришли к заключению, что имеются дополнительные захваченные центры, которые не образуют окрашенных центров, но влияют на кинетику окрашивания.

Эти результаты показывают, что процессы захвата-освобождения в кальците очень сложны и не поддаются простой интерпретации. Характерной особенностью является конкуренция между дырками и различными типами захватывающих центров за захват электронов в процессе ионизации. Согласие между уравнением (25) и экспериментальными данными подтверждает это, а также показывает, что можно пренебречь процессами рекомбинации между дырками и захваченными электронами.

На основании этих результатов мы заключили, захват свободных электронов — доминирующий механизм заполнения ловушек, связанных с термолюминесценцией в известняках. Сначала это может показаться очевидным предположением. Однако следует заметить, что в большинстве материалов, содержащих несколько анионов, таких, как нитраты и азиды, окрашенные центры могут образовываться в результате самых различных процессов. Разрушение анионных радикалов в результате радиолиза является здесь преобладающим процессом окрашивания. Этот процесс в кальците, который химически подобен нитратам, очевидно, будет наиболее важным. Однако кривые роста окрашенных центров в кальците не могут быть описаны

ни одним из кинетических уравнений, применимых к простому радиолитическому распаду. Следовательно, мы можем предположить, что радиолиз не обуславливает термолюминесценции в карбонатах.

Результаты кривой роста также использовались для сравнения числа ловушек, освобожденных на каждой стадии обесцвечивания, с величиной (выходом) термолюминесценции в пике высвечивания. Это было проделано путем построения графика изменения поглощения как функции площади пика высвечивания для времени облучения от нескольких минут до достаточно длинных промежутков, чтобы обеспечить насыщение. На фиг. 19 показаны некоторые типичные результаты для пика высвечивания при 350° К. Как и ожидалось, для пиков при 350 и 500° К наблюдается линейная зависимость. Этот результат имеет важное

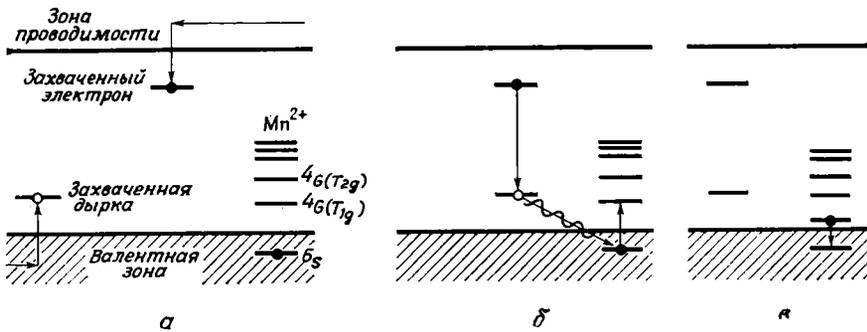


Ф и г. 19. Зависимость площади пика высвечивания от изменения поглощения для пика высвечивания при 350° К и стадий обесцвечивания в четырех кристаллах кальцита.

Δ — кристалл типа II № 3, ○ — кристалл типа II № 15, ● — кристалл типа I № 11, ▲ — кристалл типа I № 12.

значение в связи с применениями к определению возраста, когда линейная зависимость уже предполагалась с самого начала без экспериментального подтверждения.

Имея в виду все приведенные выше результаты, мы можем предложить модель для полного процесса термолюминесценции в кальците. Эта же модель,



Ф и г. 20. Модель термолюминесценции в кальците, представляющая:

а — образование окрашенного центра; б — термическое обесцвечивание окрашенных центров и возбуждение центра Mn^{2+} и в — излучение Mn^{2+} .

вероятно, применима с незначительными изменениями ко всем карбонатным природным минералам. Три стадии этого процесса иллюстрируются фиг. 20.

На первой стадии при низких температурах образуются окрашенные центры путем захвата свободных электронов и дырок, генерируемых излучением.

На второй стадии возникает рекомбинация, по мере того как кристалл нагревается. Это может происходить путем миграции одного из окрашенных центров к противоположно заряженному центру и последующего туннелирования или другого локализованного взаимодействия, или он может заклю-

чаться в тепловом возбуждении захваченного электрона или дырки в результате ионизации, последующей миграции и взаимодействия с противоположно заряженным захваченным носителем. В любом случае в результате рекомбинации выделяется энергия, которая передается безызлучательно соседним ионам Mn^{2+} . Это переводит ион Mn^{2+} из основного состояния 6S на уровни состояний 4G или более высокие.

На третьей стадии происходят безызлучательные переходы со всех более высоких возбужденных уровней на ${}^4G (T_{1g})$ -уровень. Затем уже излучательный переход ${}^4G (T_{1g}) \rightarrow {}^6S$ вызывает термолюминесцентное излучение. В этот момент решетка возвращается к своему первоначальному, предшествующему облучению состоянию. Предполагается, что этот механизм описывает все три интенсивных пика высвечивания в кальците. Каждый пик, вероятно, обусловлен парой окрашенных центров с различными активационными энергиями рекомбинации.

ВЫВОДЫ

Все результаты, рассмотренные здесь, в известной степени важны для геологических применений термолюминесценции известняков. Например, модель термолюминесценции для кальцита обеспечивает информацию об основных свойствах, которые определяют температуру пика высвечивания и интенсивность. Поведение кривой высвечивания имеет особое значение для стратиграфических корреляций. Определения абсолютного возраста, основанные на возбуждении естественной термолюминесценции, должны проводиться с учетом роста окрашенных центров в монокристаллах. Следует ожидать, что те же самые процессы определяют скорость возбуждения природной термолюминесценции. Это же справедливо и для исследований, основанных на палеотемпературных эффектах. В этом случае в выражениях для роста должно учитываться тепловое обесцвечивание.

Очевидно, что представленных здесь результатов недостаточно, чтобы сделать подробные выводы относительно любой из областей применения.

Однако сомнительно, чтобы такие выводы могли быть сделаны без некоторого представления об основных механизмах термолюминесценции в известняках. Поэтому дальнейшее изучение фундаментальных процессов представляется весьма важным.

Исследование окрашенных центров в монокристаллах — наиболее многообещающее в этом направлении. Измерения электронного резонанса также могут дать информацию о природе и сущности захватывающих центров.

ЛИТЕРАТУРА

- Ballhausen C. J., Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, 1962.
- Beltrami M., Colombo M., Fieschi R., Periodico Miner., 31, 407—421, 1962.
- Chantry G. W., Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H., Molec. Phys., 5, 589—599, 1962.
- Cotton F. A., Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publishers, New York, 183, 1963.
- Dexter D. L., J. Chem. Phys., 21, 836—850, 1953.
- Dexter D. L., Phys. Rev., 108, 630—633, 1957.
- Klick C. C., Schulman J. H., Solid State Physics, 5, 123, Academic Press, New York and London, 1957.
- Kolbe W. F., Smakula A., Phys. Rev., 124, 1754—1757, 1961.
- Leverenz H. W., An Introduction to Luminescence of Solids, 269, John Wiley, New York, 1950.
- Levy P. W., J. Am. Ceram. Soc., 43, 389—395, 1960.
- Medlin W. L., Am. Mineral., 44, 979—986, 1959.
- Medlin W. L., J. Chem. Phys., 30, 451—458, 1959.
- Medlin W. L., J. Chem. Phys., 32, 943, 1960.

14. Medlin W. L., J. Phys. Chem., 65, 1172—1177, 1961.
15. Medlin W. L., J. Chem. Phys., 34, 672—677, 1961.
16. Medlin W. L., J. Phys. Chem. Solids, 18, 238—252, 1961.
17. Medlin W. L., Phys. Rev., 122, 837—842, 1961.
18. Medlin W. L., Phys. Rev., 123, 502—509, 1961.
19. Medlin W. L., J. Chem. Phys., 38, 1132—1143, 1963.
20. Medlin W. L., J. opt. Soc. Am., 53, 1276—1285, 1963.
21. Medlin W. L., Phys. Rev., 135, A1770—1779, 1964.
22. Medlin W. L., J. Phys. Chem. Solids.
23. Moore C. E., Atomic Energy Levels, 11, 37, National Bureau of Standards Circular, 467, 1952.
24. Orgel L. E., J. Chem. Phys., 23, 1004—1014, 1955.
25. Paige E. G. S., Phil Mag., 8, 864—876, 1957.
26. Sandell E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3, 375, Interscience, New York, 1950.
27. Sippel R. F., Glover E. D., Science N.Y., 150, 1283—1287, 1965.
28. Ward R., J. Phys. Chem., 57, 773, 1953.

Измерение центров захвата зарядов в геологических образцах

П. Таунсенд

ВВЕДЕНИЕ

Возраст геологических и археологических событий определяется с помощью различных физических методов (см., например, работу [1]). Наиболее успешные из них — изучение продуктов радиоактивного распада и измерения термолюминесценции. В принципе многие методы, используемые для исследования дефектов кристалла, могут быть применены для определения возраста образцов и термической истории. Важно установить, какие дефекты и при каких условиях являются подходящими объектами для таких исследований. Для решения этого вопроса будут привлечены некоторые характерные примеры из литературных источников. Анализ продуктов радиоактивного распада, вероятно, наиболее точный метод определения возраста, но он приемлем в ограниченных условиях. Другие методы дают большую неопределенность, но, как будет показано в этой статье, иногда лишь с их помощью может быть получена информация о термической истории или характере облучения космическими лучами.

С точки зрения теории использования дефектов для определения возраста — довольно бесполезный метод. Это обусловлено тем, что при измерениях регистрируется суммарный эффект всех примесей и дефектов кристаллов и на параметры какого-либо выделенного типа дефектов накладываются серьезные помехи. Однако, как будет показано ниже, при некоторых условиях метод может быть применен для относительных определений возраста или измерений, связанных с термической историей, а во многих случаях он может дать абсолютные значения возраста, сравнимые с получаемыми на основе анализа продуктов радиоактивного распада. Следует отметить, что в некоторых случаях исследование дефектов, несмотря на возможные ошибки, — единственный способ определения возраста, хотя и не очень надежный.

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ

Дефекты образуются в природных минералах в процессе кристаллизации из-за возникающих при этом напряжений и сдвигов, обусловленных подвижками в земной коре, а также в результате радиационных воздействий, вызванных радиоактивными включениями и космическими лучами. Эти дефекты могут наблюдаться с помощью электронного спинового резонанса, изучения оптического поглощения или любых аналогичных методов; однако в этой статье будет рассмотрена только термолюминесценция, так как с ней связаны проблемы образования дефектов, захвата заряда и отжига, касающиеся всех дефектов.

Обычно оценки возраста или термической истории производятся путем сравнения интенсивности кривой высвечивания с кривой высвечивания, полученной при лабораторном облучении [10, 11]. Лабораторное изучение радиационных нарушений показывает, что в некоторых случаях общее число

¹ P. D. Townsend, Measurement of charge trapping centers in geological specimens, «Thermoluminescence of geological materials», ed. D. J. McDougall, Acad. Press, London, New York, 1968.

дефектов, создаваемых данной дозой облучения, зависит от интенсивности облучения. Следовательно, даже если удастся вычислить полную дозу облучения, даваемую радиоактивным включением, невозможно точно вычислить концентрацию дефектов, так как между лабораторным потоком и потоком излучения, действовавшим на природный образец, различия довольно существенны.

В простейшем случае измеряют общие эффекты облучения и предъявляют единственное требование: дефекты не должны отжигаться и аннигилировать с другими дефектами, стремящимися к положениям равновесия. Более полное исследование должно включать детальное изучение процесса отжига, происходящего при температуре окружающих условий и во время измерения термолюминесценции. К дефектам, с помощью которых осуществляют измерения, связанные с термической историей, предъявляются дополнительные требования. Если не известна полная доза полученного облучения (например, от более стабильного дефекта), нужно добиться того, чтобы о ней можно было судить по доле дефектов, оставшихся после теплового отжига. Одна из возможностей для этого — образовать продукты распада, которые в противоположность «обесцвечивающимся» (изменяющим свое зарядовое состояние) дефектам были бы термически устойчивыми. Количество таких дефектов может быть пополнено лабораторным облучением, и отношение интенсивностей высвечивания для природного кристалла и для лабораторно облученного образца укажет процент дефектов, сохраняющихся при окружающей температуре.

Необходимо также учитывать соотношение между наблюдаемым сигналом термолюминесценции и числом дефектов с зарядом, так как некоторые свободные заряды могут быть захвачены нелюминесцирующими центрами.

БОЛЕЕ ДЕТАЛЬНЫЕ КОММЕНТАРИИ

Количественные измерения дефектов в твердом теле чувствительны к условиям равновесия заряда, которые меняются от образца к образцу. Например, для измерения термолюминесценции требуются не только дефекты с небольшой глубиной уровней, но и центры люминесценции с большим эффективным поперечным сечением захвата и концентрацией. Эффекты, связанные с захватом электронов и дырок дефектами, могут повлиять даже на образование дефектов; например, если в кристалле плотность заряда недостаточна, сложный центр возникнуть не может. Таков эффект обратимости в фотографических процессах. Проведенные в последнее время исследования показали, что относительная концентрация двух различных дефектов может зависеть от облучающего потока [12]. Такая картина наблюдается, например, при образовании центров F и M в щелочных галоидах.

Условия равновесия заряда могут повлиять также на кинетику освобождения мелких ловушек; изучение термолюминесценции в кальците [5] показало, что как форма кривой, так и смещение пика в зависимости от степени заполнения ловушек могут быть результатом обратной реакции, т. е. повторного захвата освобожденного заряда мелкими ловушками.

Следует подчеркнуть, что подвижность заряда, концентрация конкурирующих дефектов и эффективное поперечное сечение захвата чувствительны к температуре, и их значимость в процессе измерения термолюминесценции не всегда соответствует их значимости при других условиях.

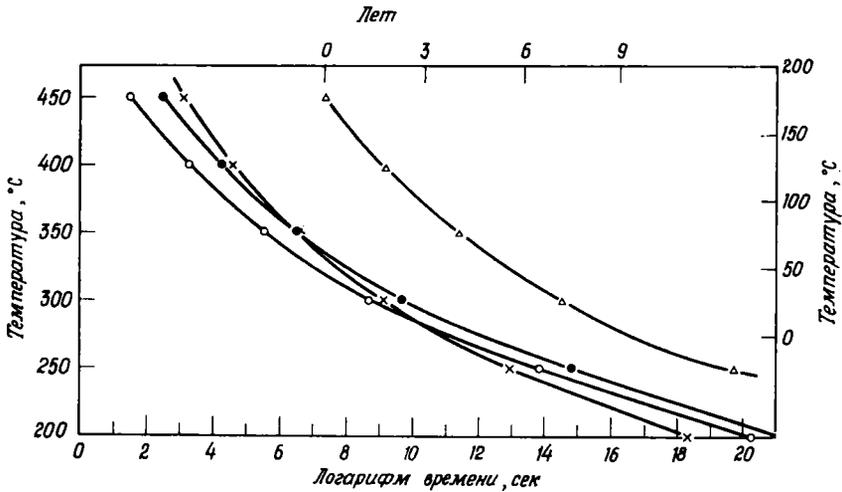
Исследование нарушений, произведенных космическими лучами, требует знания условий облучения в течение всего времени жизни минерала. Однако не исключено, что при соответствующих обстоятельствах все имеющиеся дефекты могли возникнуть в результате облучения космическими лучами в определенный период времени. Это могло произойти в ледяных пластах, свободных от радиоактивных материалов. Изучение дефектов из

различных частей льда в этом случае дает возможность наблюдать за изменениями потока космических лучей со временем.

Сразу же после возникновения дефекты испытывают на себе влияние эффектов теплового отжига, а в предельном случае — эффектов отжига, обусловленных дальнейшим облучением. Чтобы оценить число оставшихся дефектов в образце, рассмотрим простой случай отжига. Если дефекты исчезают со скоростью, определяемой выражением $\exp(-E/kT)$, то через промежуток времени t доля оставшихся дефектов будет описываться уравнением

$$\frac{N}{N_0} = St \exp \frac{-E}{kT}, \quad (1)$$

где E — энергия тепловой активации для отжига или обесцвечивания; S — частотный или предэкспоненциальный множитель; N — число дефектов



Ф и г. 1. Четыре примера показывают, какое время требуется для того, чтобы уменьшить число дефектов на определенную величину при постоянной температуре.

Ловушки с глубиной 1,6 и 1,7 эв заполнены на 80%, ловушки с глубиной 0,9 и 1,1 эв — на 10%. S — частотный фактор, определяющий освобождение ловушек, T_m — температура, при которой дефекты обеспечивают появление максимумов на кривой высвечивания.

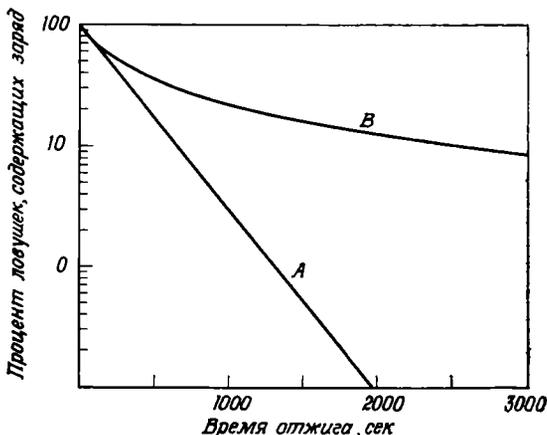
T_m (°К)	E (эв)	S (сек ⁻¹)	%
● 600	1,6	10^{12}	80
○ 600	1,7	10^{13}	80
× 500	0,9	10^8	10
△ 600	1,1	10^8	10

в момент времени t , N_0 — начальное число дефектов. Частотный фактор S может принимать значения вплоть до частоты решеточных колебаний (т. е. 10^{13} сек⁻¹). Как E , так и S могут быть определены экспериментально. и было найдено [9], что глубина мелких термолуминесцирующих дефектов приблизительно равна $25 kT_m$, где T_m — температура максимума кривой высвечивания. Если после пребывания образца при температуре окружающих условий остается заполненным 10% дефектов, то, как можно увидеть на графике фиг. 1, время, необходимое для сохранения такой концентрации дефектов, связано с глубиной ловушки, значением S и максимумом температуры окружающих условий. При лабораторных исследованиях «глубокие» ловушки ($T_m = 250^\circ \text{C}$, $E = 1.1$ эв) устойчивы, но в геологических образцах такие дефекты оказываются по крайней мере на 99% пустыми через 10^5 лет. Следовательно, все измеряемые сигналы поступают от дефектов, образовавшихся позднее. Кроме того, максимум температуры, при которой находился кристалл (см. фиг. 1), более значим при измерениях возраста, чем средняя температура окружающих условий. Так, например, интенсивность пика высвечивания при 600°K ($E = 1.1$ эв, $S = 10^8$ сек⁻¹) будет в 10 раз меньше

через 10^2 лет при температуре окружающих условий в 350°K , в то время как при 325°K тот же эффект наступает через 5×10^3 лет.

Для определения термической истории желательно знать, какая доля нескольких типов дефектов отожглась. Как показано на фиг. 1, одно измерение доли неотожженных дефектов описывает лишь предельную кривую (температура — время) для температур окружающих условий. Однако два или более дефекта с различными параметрами E и S могут дать пересекающиеся кривые, что повышает чувствительность метода.

Следует указать, что электронные процессы, важные в лабораторных измерениях, не всегда столь же существенны при более низких температурах. Например, медленная диффузия дефектов при низких энергиях активации



Фиг. 2. Изотермические кривые затухания для дефектов, отжигающихся в результате потери заряда. Освободившийся заряд может быть захвачен рекомбинационным центром или вторично захвачен пустым дефектом. Кривая *A* описывает простой отжиг; кривая *B* — эффект повторного захвата, когда число первоначально заполненных дефектов равно числу рекомбинационных центров, а эффективные поперечные сечения захвата заряда пустыми ловушками и рекомбинационными центрами равны.

может преобладать при температурах окружающих условий в течение продолжительных периодов времени. Благодаря разнице в энергиях активации последний эффект будет затухать электронными процессами при более высоких температурах. Рассмотрим два процесса с энергиями активации $0,5 \text{ эв}$ (диффузионный) и $1,5 \text{ эв}$ (электронный). Если они протекают со сравнимыми скоростями при 20°C , то энергетический процесс с высокой энергией активации окажется в 10^7 раз быстрее другого при 250°C .

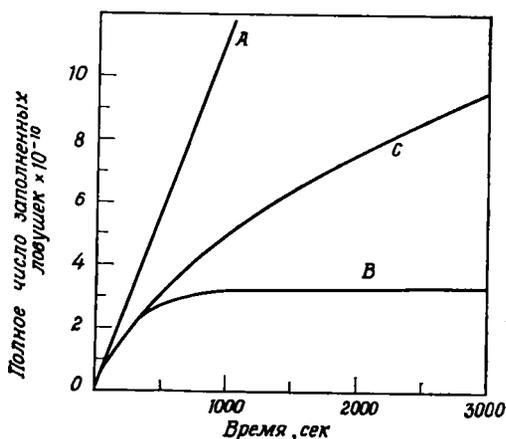
Важность процесса повторного захвата заряда иллюстрируется фиг. 2 и 3. На фиг. 2 представлены вычисления процентного содержания дефектов, сохраняющих свои заряды, как функции времени при выбранных температурах. Кривая *A* имеет форму, описываемую уравнением (1) (т. е. центр остается незаполненным после освобождения заряда). При вычислении кривой *B* предполагается, что начальное число заполненных ловушек равно числу пустых люминесцентных центров и, когда заряд при нагревании освобождается из дефекта, вероятность его возврата определяется отношением числа пустых дефектов к числу пустых люминесцентных центров. Таким образом, эффективное поперечное сечение захвата заряда люминесцентным центром равно эффективному поперечному сечению захвата заряда пустой мелкой ловушкой. Если мелкие ловушки заполнены менее чем на 70%, между этими двумя кривыми существуют определенные различия.

Во многих примерах следует рассматривать влияние постоянного образования дефектов и отжига как мелких ловушек, так и центров люминесценции. На фиг. 3 показаны примеры таких вычислений. Ось ординат представляет собой полное число заполненных мелких ловушек. Кривая *A* описывает скорость образования дефектов и заполнения их зарядами до отжига. Кривая *B* вычислена для случая, когда повторный захват не учитывается, а пустые рекомбинационные центры образуются с той же скоростью, что

и мелкие ловушки. При построении кривой *C* принимается во внимание повторный захват. Предполагается, что все пустые ловушки имеют разные эффективные поперечные сечения захвата заряда.

С измерением процентного содержания заполненных ловушек, оставшихся в образце, очевидно, еще не решены проблемы, связанные с определением абсолютного возраста образца, даже если известны энергия активации и температура окружающих условий, так как могут существовать любые промежуточные условия (граничные условия описываются кривыми *A* и *B*).

Обычно кривая высвечивания представляет собой световой сигнал, измеряемый с помощью фотоумножителя в зависимости от температуры, — это первый этап исследования. Затем определяются энергии активации по форме кривой, и измеренные интенсивности связываются с относительными



Ф и г. 3. Образование дефектов при медленном отжиге при наличии конкурирующих ловушек.

Кривая *A* — скорость образования дефектов без отжига. Кривая *B* — скорости образования дефектов и рекомбинационных центров равны; повторный захват отсутствует. Кривая *C* — то же, что и для *B*, но с повторным захватом заряда.

степенями заполнения мелких ловушек. Чтобы сопоставить измеренный сигнал ($I_{\text{изм}}$) с числом освобожденных зарядов (N_0) из мелких ловушек, необходимо тщательно проанализировать следующие возможные процессы:

1. Заряд в зоне проводимости может распределиться между несколькими различными центрами люминесценции N_i , каждый из которых имеет собственное эффективное поперечное сечение захвата заряда σ_i .

2. При захвате заряда определенным центром люминесценции может излучиться фотон с длиной волны (λ) (с вероятностью $P_i(\lambda)$).

3. Существует некоторая вероятность $A(\lambda)$, что, вместо того чтобы попасть на фотоумножитель, фотон поглотится кристаллом.

4. Наконец, нужно учесть регистрирующую способность детекторной системы $S(\lambda)$, зависящую как от длины волны, так и от геометрии детекторной системы. Окончательно измеренная интенсивность должна быть функцией всех этих переменных, просуммированной по всем длинам волн и всем центрам люминесценции:

$$I_{\text{изм}} \propto N_0 \sum_i F n(N, \sigma, P, A, S).$$

В этом простом случае не принимались во внимание ни подвижность, ни возможность существования двух носителей, ни электронно-дырочные рекомбинационные эффекты, ни зависимость всех этих параметров от температуры. Измерения интенсивности пиков высвечивания как функции концентрации дефектов, очевидно, весьма сомнительны без дополнительной информации. Например, интенсивность пика высвечивания может достигнуть максимума даже в том случае, когда число мелких ловушек увеличивается, если излучаемый свет сильно поглощается другим дефектом. Кроме того,

эмиссионный спектр может измениться при высокой концентрации дефектов, которая будет мешать измерениям относительной интенсивности, так как чувствительность фотоумножителя не одинакова ко всем длинам волн.

КРИТЕРИЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

В предыдущем рассмотрении обращалось внимание на многие осложняющие факторы, связанные, с измерением термолюминесценции. Конечно, не все параметры могут быть измерены, но можно указать способы выявления дефектов, у которых интенсивность сигналов термолюминесценции связана с количеством дефектов. Можно также разобрать причины кажущегося успеха более ранних измерений.

Необходимо прежде всего простое соответствие между количеством дефектов и общей дозой облучения независимо от потока излучения. Это не препятствует использованию дефектов, у которых способность захвата заряда зависит от потока облучения, если каким-либо образом может быть измерена полная концентрация дефектов.

Было показано, что во фториде лития интенсивность нескольких пиков высвечивания растет линейно с увеличением дозы облучения от нескольких миллирентген до 10^4 р [2].

Далее желательно, чтобы имеющиеся дефекты не исчезали при нагревании (не обесцвечивались), так как это влияет на все проблемы, связанные с конкуренцией при захвате заряда и с повторным захватом. Если первичные дефекты (D_1) отжигаются с образованием более стабильных дефектов (D_2), то, измеряя концентрации D_1 и D_2 , можно определить долю отожженных дефектов: $\frac{D_1}{(D_1) + (D_2)}$. Удобнее всего измерять концентрации дефектов с помощью таких методов, как электронный спиновый резонанс или изучение оптического поглощения, поскольку в этих случаях относительные концентрации дефектов не меняются.

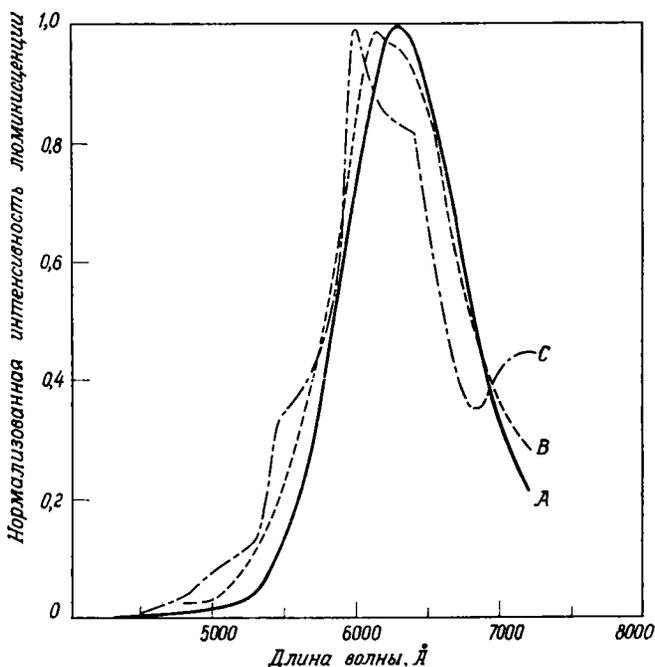
В алмазе оптическая полоса поглощения при 2,5 эв возникает после тепловых обработок облученного кристалла. Подобно этому, в LiF сигнал электронного спинового резонанса, обусловленный центром V_1 , появляется после отжига дефекта V_k [4]. Следовательно, в этих материалах можно измерить отдельно концентрации D_1 и D_2 .

Наконец, важно, чтобы эмиссионный спектр был известен на всех стадиях термолюминесценции, если необходимо получить какие-либо сведения из изучения формы кривой высвечивания и ее интенсивности. В кальците, активированном марганцем, марганец действует как основной центр люминесценции, и кристалл обнаруживает свечение в оранжевой области спектра.

Первоначальные измерения Медлина [8] выявили некоторую структуру спектра термолюминесценции, а также изменения с температурой в люминесценции, возбуждаемой рентгеновскими лучами. В более поздней работе этого автора было показано, что вблизи 6300 Å имеется несколько неразрешенных полос излучения. Положение пика эмиссионного спектра меняется с температурой (фиг. 4), а при наиболее высокой температуре (320° С) появляется несколько дополнительных пиков. Центр пика излучения все время остается у 6300 Å, но при более высоких температурах пик расширяется в голубую сторону, что вызывает заметное искажение формы кривой высвечивания, получаемой в полихроматическом свете. Например, чувствительность фотоумножителя R.C.A. 6810 Å меняется от 4,7% при 6300 Å до 16% при 6000 Å, а максимум чувствительности приходится на 4400 Å. Относительное изменение чувствительности в области спектра, занимаемой пиком, в отношении 3,4 : 1 ведет к тому, что высокотемпературная сторона кривой высвечивания оказывается заметно интенсивнее другой части кривой. Это

также означает, что нельзя определять концентрации различных дефектов путем сопоставления интегральных площадей различных пиков высвечивания. Все же эти данные можно использовать для наблюдения изменений в относительных концентрациях.

Изучение изменений эмиссионного спектра показывает, что отдельный пик высвечивания, положение которого меняется как функция заполнения, например пик при 250°C в $\text{CaCO}_3:\text{Mn}$, пригоден лишь для относительных оценок, и значения интенсивностей не могут служить точной мерой степени заполнения ловушек.



Ф и г. 4. Эмиссионный спектр $\text{CaCO}_3:\text{Mn}$, полученный в процессе термолюминесценции: $A = 20^\circ\text{C}$, $B = 130^\circ\text{C}$, $C = 320^\circ\text{C}$. (Для кривых введена поправка на чувствительность детектора.)

Во избежание указанных ошибок эксперименты должны проводиться или с детектором, одинаково чувствительным ко всем длинам волн, или при расчетах должны учитываться изменения в эмиссионном спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение показало, что использование термолюминесценции или других способов измерения концентрации дефектов для изучения облучения и термической истории хотя и возможно, но сопряжено с серьезными затруднениями. В общем случае могут быть получены сравнительные данные, но к количественным измерениям предъявляются очень строгие требования. Основными принципами, определяющими, могут ли выбранные дефекты найти геологическое применение, являются следующие:

1. Дефекты, связанные с эффектами переноса заряда, нежелательны.
2. Полная доза облучения лучше всего оценивается с помощью самых стабильных дефектов.
3. Термическая история лучше всего выявляется при исследовании нескольких дефектов различной стабильности.

4. В термолюминесценции нужно принимать во внимание изменения в эмиссионном спектре с температурой.

Несмотря на возможные осложнения, изучение дефектов в археологических образцах не только позволяет сравнивать различные образцы, но и может дать весьма ценную информацию о термических и радиационных особенностях окружающей среды, в которой находился образец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brothwell D., Higgs E., eds., Science in Archaeology, Basic Books, New York, 21, 1963.
2. Cameron J. R., Daniels F., Johnson N., Kenney G., Science, N.Y., 134, 333, 1961.
3. Clark C. D., Palmer D. W., Reactivity of Solids, Elsevier, London, 1960.
4. Kanzig W., J. phys. chem. Solids, 17, 88, 1960.
5. Кеммеу Р. Дж., в печати.
6. Кеммеу Р. Дж., Townsend P. D., Levy P. W., Phys. Rev., 155, 917, 1967.
7. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1956.
8. Medlin W. L., J. Chem. Phys., 30, 451, 1959.
9. Nicholas K. H., Woods J., Br. J. appl. Phys., 15, 783, 1964.
10. Ronca L. B., Am. J. Sci., 262, 767, 1964.
11. Ronca L. B., Zeller E. J., Am. J. Sci., 263, 416, 1965.
12. Sonder E., Sibley W. A., Phys. Rev., 129, 1578, 1963.

Некоторые осложняющие факторы и учет их влияния на термолюминесцентное определение возраста¹

М. Тайт

При использовании термолюминесценции, приобретенной древними керамиками со времени обжига, для определения возраста важно установить характер возрастания термолюминесценции с увеличением дозы облучения (т. е. измерить кривую высвечивания термолюминесценции в зависимости от дозы облучения). Столь же важно определить, обусловлена ли термолюминесценция электронами, захваченными возбужденными дефектами решетки (например, примесными атомами), или электронами, захваченными новыми дефектами, образовавшимися под действием частиц высокой энергии, излученных радиоактивными примесями.

Кривые зависимости термовысвечивания от дозы α - и β -облучения воспроизведены в первой части статьи, а результаты определения возраста некоторых черепков глиняной посуды, относящейся к периоду 5500 лет до н. э. — 1350 лет н. э., представлены во второй части наряду с анализом использовавшейся экспериментальной техники и встретившихся затруднений.

КРИВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫСВЕЧИВАНИЯ ОТ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ

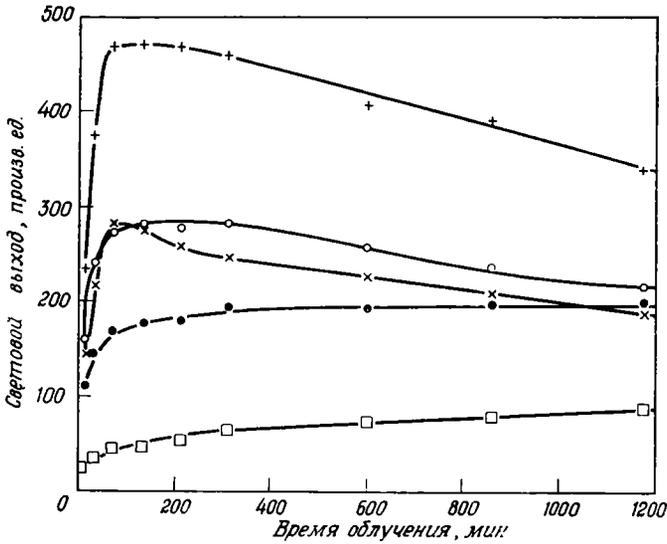
α -частицы

В древних керамиках можно обнаружить α -частицы, излученные радиоактивными примесями, а также отдавшие эти частицы ядра, которые главным образом оказываются ответственными за образование новых решеточных дефектов. Поэтому, чтобы установить, появляются ли со времени обжига новые дефекты, была измерена кривая зависимости термовысвечивания от дозы облучения для нескольких черепков глиняной посуды, облученных α -частицами с энергией 2 Мэв от номинального источника ^{210}Po мощностью 10 мкюри. Результаты для типичного черепка представлены на фиг. 1. Можно видеть, что при температурах 60—250° С интенсивность термовысвечивания достигает максимума, а затем уменьшается. В интервале 250—475° С на кривых можно выделить область начального экспоненциального роста; приблизительно после 100 мин облучения происходит насыщение и дальнейший ход кривой представляет собой медленное линейное возрастание.

Эти результаты в известной мере соответствуют полученным Митчеллом и Пейджем [9] при изучении оптического поглощения в облученном плавленом и кристаллическом кварце. Пейдж [11] сумел удовлетворительно объяснить радиационные эффекты, предположив, что линейная компонента обусловлена образованием новых ловушек, а наблюдаемое уменьшение интенсивности свечения с увеличением дозы облучения обязано «радиационному обесцвечиванию». Оно происходит потому, что вновь образованные ловушки

¹ M. S. Tite, Some complicating factors in thermoluminescent dating and their implications, «Thermoluminescence of geological materials», ed. by D. J. McDougall, Acad. Press, London, New York, 1968.

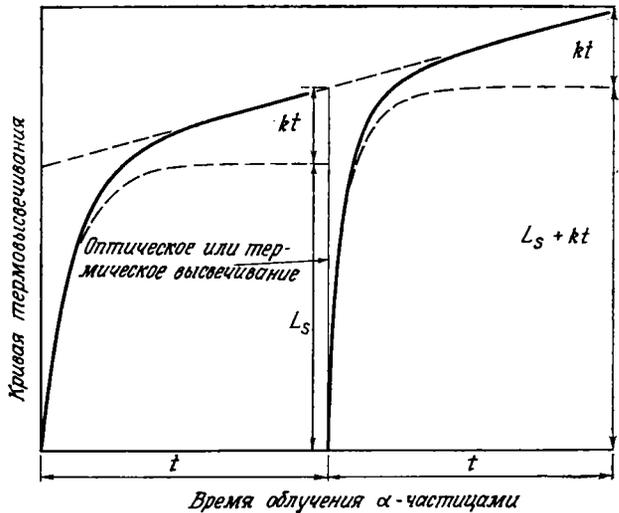
имеют большое эффективное поперечное сечение захвата электронов и способствуют освобождению электронов из уже имеющих заполненных ловушек.



Ф и г. 1. Кривая зависимости термолюминесценции от дозы облучения для черепка г. облученного α -частицами.

Кривая не содержит явно выделенных пиков, и площадь измерялась под кривой в определенных температурных интервалах: \times 60—100° С; + 100—175° С; \circ 175—240° С; \bullet 250—375° С; \square 375—475° С.

Если образец полностью высветился (термически или под действием ультрафиолетового света) после большой дозы α -облучения (в течение t мин). то при повторном облучении, при условии, что линейная компонента кривой



Ф и г. 2. Образование ловушек: идеализированная кривая зависимости высвечивания от дозы облучения для черепка, облученного α -частицами. Кривая распадается на экспоненциально насыщающуюся компоненту и линейную компоненту.

высвечивания для древних керамик связана с возникновением новых ловушек, должно наблюдаться следующее (фиг. 2):

1. Повышенная чувствительность к небольшим дозам облучения (т. е. увеличение первоначального наклона кривой зависимости высвечивания от дозы облучения).

2. Увеличение термолюминесценции, возникающей при больших дозах α -облучения (t мин) в $(L_S + 2kt)/(L_S + kt)$ раз, где L_S — уровень насыщения экспоненциальной компоненты в отсутствие предварительного облучения, а k равно наклону линейной компоненты.

Обычно чувствительность к небольшим дозам облучения повышается в 4—6 раз после такого предварительного термовысвечивания, на кривой которого величина линейной компоненты составляет лишь 25% от уровня насыщения экспоненциальной компоненты. Кроме того, такое же усиление наблюдается для β -облучения, и в этом случае кривая зависимости высвечивания от дозы облучения не имеет линейной компоненты.

Следовательно, едва ли можно интерпретировать повышение чувствительности к небольшим дозам облучения как меру количества новых ловушек, созданных предварительным облучением. Возможное объяснение этого явления представлено в следующем разделе по β -частицам.

Предсказанное увеличение выхода термолюминесценции при больших дозах α -облучения исследовалось на известняковых извлечениях черепков римской посуды. В этом случае линейная компонента наблюдалась в области температур 60—200° С, а термолюминесценция уменьшалась более чем на 95% под действием ультрафиолетового света.

Таблица 1

Термолюминесценция, возникающая при α -облучении без и после предварительного облучения

	L_1	L_2	L_2/L_1	$(L_S + 2kt)/(L_S + kt)$
Пик 95° С	173	360	2,1	1,9
Пик 150° С	600	820	1,4	1,6

Результаты облучения образца α -частицами в течение 900 мин представлены в табл. 1 (L_1 и L_2 — выход термолюминесценции без предварительного облучения и при повторном облучении после высвечивания соответственно). Усиление термолюминесценции известняковых извлечений при повторном облучении наблюдалось, и было найдено разумное количественное соответствие с приведенной выше теорией; этим самым подтвердилось предположение о том, что накладывающаяся линейная компонента связана с образованием новых ловушек.

Приняв наклон линейной компоненты за меру скорости образования ловушек, можно увидеть (табл. 2, k /начальный наклон), что в высокотемпературной области (300—500° С), используемой для измерений, связанных с определением возраста, эта скорость мала по сравнению с первоначальной скоростью заполнения существующих ловушек. Зная радиоактивные примеси, имеющиеся в черепках, и предполагая, что ядра, отдавшие α -частицы, вызывают в 20 раз больше атомных смещений, чем сами α -частицы, можно сделать грубые оценки числа атомных смещений (Dr), происходящих со времени обжига. Сопоставляя эту цифру с количеством смещений ($D\alpha$), вызываемых 1000-минутным облучением α -частицами с энергией 2 Мэв, можно оценить процентное увеличение (p) числа ловушек, возникающих со времени обжига из соотношения

$$p = \frac{1000k}{L_S} \cdot \frac{Dr}{D\alpha} \cdot 100\%.$$

Для типичных черепков эта величина составляет менее 1% в области температур 300—500° С, и поэтому при определении возраста керамик число

имеющихся ловушек можно считать постоянным (табл. 2). Однако в геологических объектах, возраст которых порядка 10^8 лет (возраст древних керамик 10^3 — 10^4 лет), радиационное увеличение числа ловушек может составлять заметную долю в общем количестве имеющихся ловушек [18].

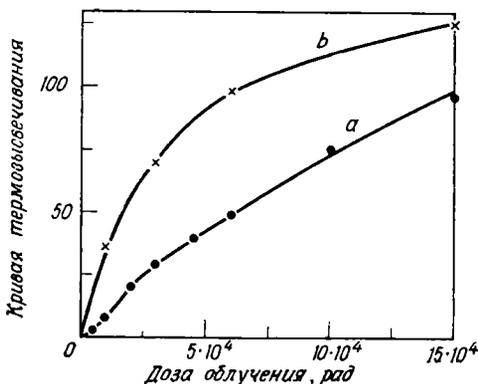
Таблица 2

Число ловушек, созданных α -частицами и радиоактивными примесями

Возраст $Dr/D\alpha$	Черепок τ		Известняковые извлечения из черепка k	
	1000 лет $2,1 \cdot 10^{-5}$		2000 лет $1,2 \cdot 10^{-8}$	
	375—475° С	пик 95° С	пик 150° С	пик 440° С
k /начальный наклон	+0,0045	+0,19	+0,22	+0,016
1000 k/L_S	0,35	13,7	2,1	0,5
p	$7,1 \cdot 10^{-4}\%$	1,5%	$2,5 \cdot 10^{-1}\%$	$6,0 \cdot 10^{-2}\%$

β -частицы

Кроме облучения α -частицами, древние керамики подвергались β - и γ -облучению, исходившему от радиоактивных примесей; поэтому были измерены кривые зависимости высвечивания от дозы облучения для отдельных черепков, облученных β -частицами от ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$)-источника мощностью 40 мкюри. В этом случае происходило насыщение термолюминесценции



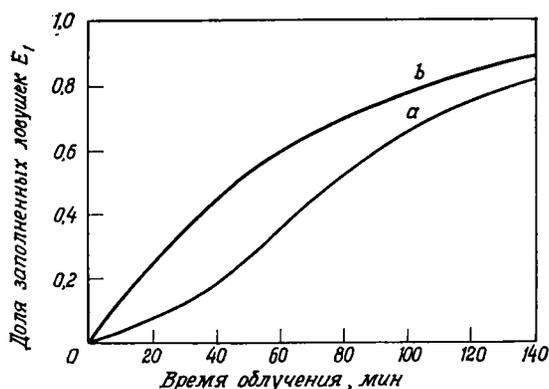
Фиг. 3. Кривые зависимости высвечивания от дозы облучения (250—375° С) для черепка τ , облученного β -частицами.

Кривая a — облучение естественного образца; кривая b — повторное облучение образца, который был термически высвечен после облучения β -лучами с дозой $9 \cdot 10^4$ рад.

во всей температурной области и в противоположность облучению α -частицами наложения линейной компоненты не наблюдалось. Когда была детально изучена начальная часть кривой зависимости высвечивания от дозы облучения, было обнаружено, что в противовес простой теории заполнения ловушек выход термолюминесценции не возрастает линейно при небольших дозах облучения (фиг. 3). Так, увеличение дозы β -облучения, равной 10^4 рад, в два раза способствует увеличению выхода термолюминесценции больше чем в два раза (т. е. термолюминесценция, возникающая под действием облучения, возрастает сверхлинейно). В то же время для больших доз облучения наблюдается точка перегиба в ходе кривой зависимости термовысвечивания от дозы облучения.

Далее, как уже упоминалось в предыдущем разделе по α -частицам, когда образец будет полностью высвечен (нагреванием до 500°C) после большой дозы β -облучения ($9 \cdot 10^6 \text{ рад}$), его чувствительность к небольшим дозам при повторном облучении увеличивается в 4—6 раз и сверхлинейность больше не наблюдается. Однако термолуминесценция достигает того же самого или чуть меньшего значения насыщения для больших доз облучения. Эти результаты сравнимы с полученными Форманом [6] при изучении влияния радиационных эффектов на оптическое поглощение в кристаллах кварца.

Поскольку при β -облучении не наблюдается линейной компоненты, трудно представить, что повышение чувствительности к небольшим дозам облучения происходит из-за образования новых ловушек. Вместо этого и сверхлинейность, и увеличение чувствительности после предварительного



Фиг. 4. Эффекты конкуренции: идеализированные кривые зависимости высвечивания от дозы облучения для черешков, облученных β -частицами.

Кривая *a* — облучение естественного образца; кривая *b* — повторное облучение образца, термически высвеченного после большой дозы β -облучения.

облучения можно качественно объяснить на основе существования двух групп ловушек E_1 и E_2 , конкурирующих при захвате электронов. Если предположить, что ловушки E_2 имеют большее эффективное поперечное сечение захвата электронов, чем ловушки E_1 , то ловушки E_2 будут заполняться быстрее. Когда концентрация заполненных ловушек E_2 достигнет насыщения, большее количество электронов сможет заполнять ловушки E_1 , и потому скорость, с которой они заполняются, будет возрастать до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение. На фиг. 4 (кривая *a*) приведена теоретическая кривая, отображающая зависимость числа заполненных ловушек E_1 от дозы облучения при условии, что эффективное поперечное сечение захвата для ловушек E_2 в 10 раз больше, чем для E_1 . Легко заметить, что эта кривая обнаруживает те же самые сверхлинейность и некоторую точку перегиба, что и наблюдаемая кривая зависимости высвечивания от дозы β -облучения в области $60\text{—}475^\circ\text{C}$. Точно так же повышенная чувствительность к небольшим дозам облучения, появляющаяся после предварительного облучения, может быть объяснена, если предположить, что ловушки E_2 не освобождаются при полном высвечивании. Так как ловушки E_2 не могут больше захватывать электроны, ловушки E_1 будут заполняться быстрее при повторном облучении (фиг. 4, кривая *b*), несмотря на то что уровень насыщения остается прежним.

Хотя эта модель, в которой ловушки E_1 (с малым эффективным поперечным сечением захвата электрона) связываются с термолуминесценцией в области температур $60\text{—}475^\circ\text{C}$, удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты, нет достаточных оснований отвергать объяснение этого явления на основе теории образования новых ловушек [19].

Связь сверхлинейности с определением возраста древних керамик очевидна и будет рассмотрена в этой статье в разделе по изучению восприимчивости к β -облучению.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Приведенные выше результаты показывают, что определение возраста древних керамик должно связываться скорее с числом ловушек, заполненных со времени обжига, чем с числом вновь образованных ловушек, а также с тем, что количество имеющихся ловушек остается по существу постоянным со времени обжига. При таких условиях возраст черепков глиняной посуды определяется из соотношения

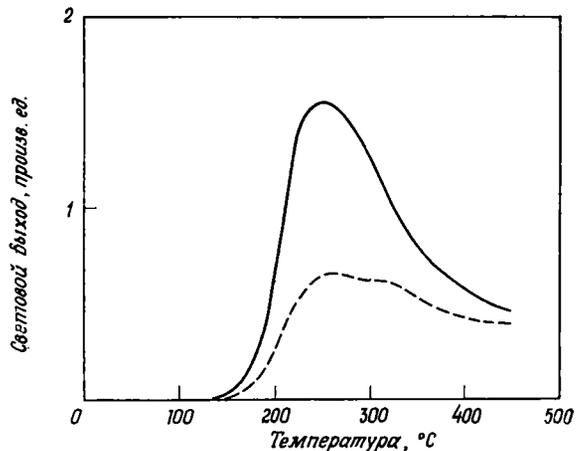
$$\text{Возраст} = \frac{L_N}{R_N} \cdot \frac{R_\beta}{L_\beta} \quad (1)$$

и для определения возраста необходимы следующие основные измерения

- 1) естественной термолюминесценции (L_N);
- 2) восприимчивости к β -облучению, т. е. термолюминесценции (L_β), вызываемой стандартной дозой β -облучения ($R_\beta \text{ рад}$);
- 3) отношения естественной дозы облучения, полученной черепком, к количеству лет ($R_N \text{ рад/год}$).

Приготовление образцов

В данной работе не предпринималось никакого разделения минералов, и возраст определялся на целых черепках. После снятия поверхностного слоя приблизительно 2 г вещества измельчалось и просеивалось через сито



Ф и г. 5. Оптическое высвечивание; естественная термолюминесценция типичного черепка до и после освещения его интенсивным солнечным светом в течение двух часов.

— Без освещения светом. — — Двух-часовое освещение светом с интенсивностью в 400 единиц.

так, что размер частиц составлял менее 130 мкм; затем порошок тщательно перемешивался. Этот образец далее использовался для измерения естественной термолюминесценции, восприимчивости к β -облучению и содержания урана, тория и калия.

Растирание, а также последующее взвешивание и приготовление образца проводилось в ослабленном свете для предотвращения оптического высвечивания. Заранее было найдено, что освещение типичного образца интенсивным солнечным светом через стекло (400 ед. по экспонометру Уэстон Мастер Марк III) в течение двух часов сокращает естественную термолюминесценцию приблизительно на 60% при 250° С и на 15% при 450° С (фиг. 5). Однако освещение ослабленным светом (0,8 ед. по экспонометру) в течение 15 мин уменьшало естественную термолюминесценцию менее чем на 5% в области температур 275—475° С и потому оказалось приемлемым для данной работы. Освещение образца до растирания несущественно, так как непрозрачность

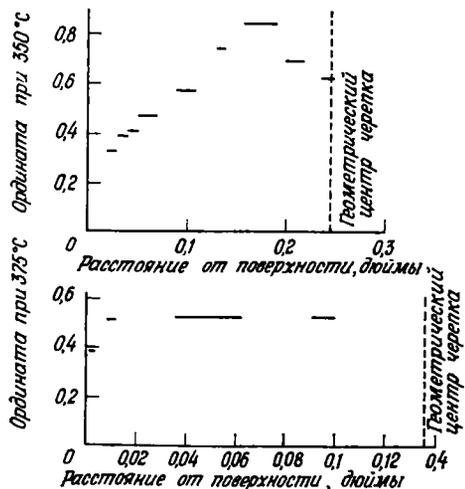
черепков препятствует оптическому высвечиванию по всему объему образца, кроме тонкого поверхностного слоя, который может быть снят.

Описанная процедура приготовления образцов для определения возраста основывается на двух предположениях, обоснованность которых будет показана ниже.

Исследования образцов, взятых с различной глубины

Когда для исследования брались целые черепки, предполагалось, что различные их части дают те же самые значения возраста. Чтобы проверить это предположение, изучались термолюминесценция и восприимчивость к β -облучению для образцов черепков, взятых с различных глубин (фиг. 6).

Как и должно быть, если учесть неоднородность черепков, обнаружилось большие различия в полученных значениях L_N и L_β , но отношение L_N/L_β оставалось постоянным с точностью до $\pm 10\%$ для шести из девяти изучавшихся черепков. В остальных трех отношение L_N/L_β или уменьшалось, или увеличивалось



Ф и г. 6. Исследования глубины: естественная термолюминесценция от образцов двух типичных черепков, взятых с различных глубин.

постепенно при переходе от края к центру черепков; общее изменение составляло около 40%. Чтобы объяснить изменение отношения L_N/L_β , были предприняты измерения α -активности на различных глубинах [12], но никаких различий обнаружено не было.

Возможно, что изменения отношения L_N/L_β обусловлены различными содержаниями калия или различными глубинами проникновения радиации окружающей среды. Однако черепки, для которых были обнаружены изменения отношения L_N/L_β с глубиной, в данных определениях возраста не использовались.

Растирание

Возможно, что растирание черепков в процессе приготовления образцов для определения возраста могло повлиять на естественную термолюминесценцию и восприимчивость к облучению. Это могло произойти в результате:

1. Заполнения добавочных ловушек, т. е. увеличения L_N за счет добавления трибо-термолюминесценции [7];
2. Освобождения ловушек, уже заполненных электронами, т. е. уменьшения L_N [17];
3. Увеличения или уменьшения числа имеющихся ловушек, т. е. изменения восприимчивости к β -излучению [16].

Тот факт, что от черепков современной посуды, нагревавшихся в атмосфере азота, не было получено никакой термолюминесценции, заставляет предположить, что растирание не способствует заполнению добавочных ловушек. Однако это вовсе не означает, что азот тушит ложную термолю-

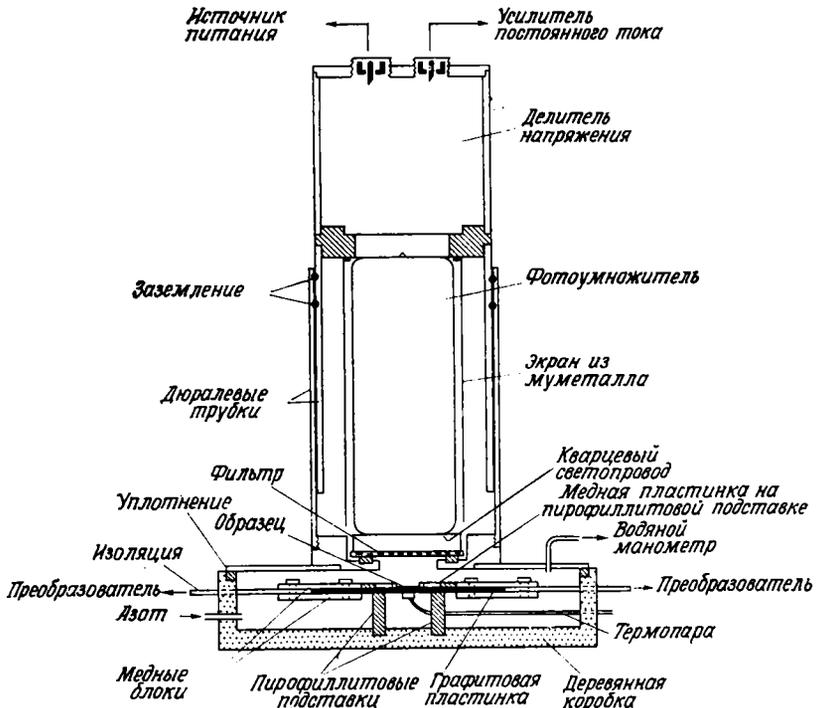
минесценцию во всех случаях, и потому несколько черепков были изъяты из исследований на основании сопоставления даваемых ими кривых излучения абсолютно черного тела¹.

Чтобы выяснить, вызывает ли растирание освобождение ловушек или изменяет число имеющихся ловушек, растертые и нерастертые части шести черепков подвергались γ -облучению в 10^4 рад от источника ^{60}Co . Через 18 час после окончания облучения неизмельченные образцы растирались и было найдено, что термолюминесценция от обеих частей каждого черепка одинакова с точностью до $\pm 10\%$, и, следовательно, на термолюминесценцию этих черепков растирание никакого эффекта не оказывает.

Измерение термолюминесценции

Та же самая аппаратура (фиг. 7) использовалась для измерений термолюминесценции как естественной, так и вызываемой β -облучением.

Образец весом 15 мг напылялся на центральную часть (диаметр 1 см) графитовой пластинки ($10 \times 5 \times 0,25$ см³) и нагревался до 500°C в течение



Ф и г. 7. Установка для быстрого нагревания.

25 сек за счет пропускания тока приблизительно в 200 а с напряжением в несколько вольт через графитовую пластинку. Температура измерялась с помощью ($T1 - T2$)-термопары, подводимой к графитовой пластинке. Постоянная воспроизводимость скорости нагревания достигалась с помощью сервосистемы, состоящей из тиристорных контрольных элементов (А.Е.І.

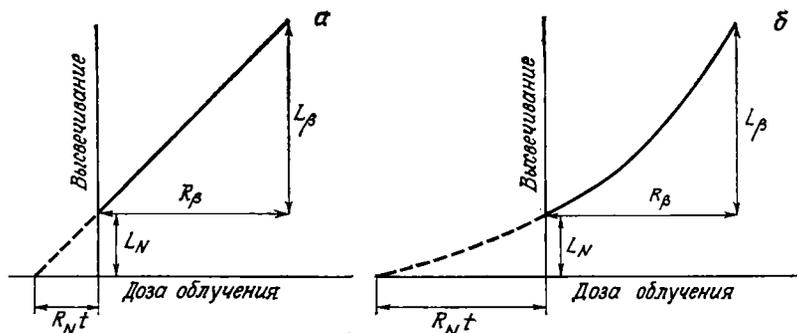
¹ Если кривая высвечивания при втором нагревании обусловлена лишь излучением абсолютно черного тела, можно показать, что если принять выходную мощность света при 500°C за единицу, то при 400°C она должна составлять примерно $2 \cdot 10^{-3}$ ед., т. е. быть пренебрежимо малой. Таким образом, любая термолюминесценция, наблюдаемая при 400°C при втором нагревании, является ложной.

типа FC11), каждый из которых был связан с управляющим кремниевым диодом, подводящим ток к графитовой пластинке. Термолюминесценция измерялась с помощью маломощного фотоумножителя (E.M.I. 6255 S/A). Перед фотоумножителем помещался светопровод из плавленного кварца для повышения его эффективности и предотвращения нагревания катода фотоумножителя. Для ослабления голубого свечения использовались два голубых фильтра (OB10), что позволило провести измерение естественной термолюминесценции до 500°C . Работа фотоумножителя и усиливающей системы проверялась перед каждым измерением с помощью стандартного источника света, представляющего собой фосфид сульфид цинка, активированный ^{90}Sr .

Кривая высвечивания снималась в атмосфере азота, чтобы устранить или по крайней мере ослабить ложную термолюминесценцию, не связанную с излучением, сопровождающим освобождение ловушек.

Восприимчивость к β -излучению

Нелинейная зависимость от дозы облучения термолюминесценции древних керамик при небольших дозах β -облучения (см. первый раздел этой статьи) затрудняет измерения восприимчивости к β -облучению (L_{β}/R_{β}) при определениях возраста.



Фиг. 8. Измерения восприимчивости к β -лучам: эффекты сверхлинейности в возрастании термолюминесценции.

а — линейное, б — сверхлинейное возрастание.

Если образцы облучаются без предварительного полного высвечивания за счет естественной термолюминесценции, то, как можно видеть на фиг. 8, а, соотношение

$$\text{Возраст} = \frac{L_N}{R_N} \cdot \frac{R_{\beta}}{L_{\beta}}$$

строго справедливо лишь в случае линейного увеличения выхода термолюминесценции. Когда же возрастание термолюминесценции сверхлинейно (фиг. 8, б), как в отобранных черепках, подвергшихся детальному исследованию, справедливо соотношение

$$\text{Возраст} \geq \frac{L_N}{R_N} \cdot \frac{R_{\beta}}{L_{\beta}}.$$

При таких условиях для получения наиболее удовлетворительных значений возраста образцы следует полностью высветить и затем измерить дозу β -облучения (R_{β}), необходимую для воспроизведения естественной термолюминесценции (L_N). Для решения этой задачи требуется отыскать метод высвечивания, который не менял бы восприимчивости образца к облучению.

При низком уровне естественной термолюминесценции, наблюдаемом в глиняной посуде, облучение образцов ультрафиолетовым светом способ-

ствуется скорее заполнению, чем освобождению ловушек. В то же время, облучая образцы видимым светом при температурах $300\text{--}500^\circ\text{C}$, можно добиться лишь частичного высвечивания. Если же образцы высвечиваются путем нагревания до 500°C в течение нескольких минут, оказывается, что у некоторых черепков очень сильно меняется восприимчивость. Значения отношения термолюминесценции для высвеченных образцов (L_a) к термолюминесценции необработанных образцов (L) даны в табл. 3; оба образца подверга-

Таблица 3

Термическое высвечивание при 500°C ;
влияние на восприимчивость

Черепок	L_a/L			
	$50\text{--}150^\circ\text{C}$	$150\text{--}225^\circ\text{C}$	$225\text{--}300^\circ\text{C}$	$300\text{--}425^\circ\text{C}$
<i>c</i>	0,96	0,98	0,92	1,06
<i>f</i>	0,62	0,69	0,69	0,80
<i>i</i>	1,08	1,01	1,04	1,28
<i>r</i>	1,30	1,20	1,11	1,06
Кварцевое из- влечение из <i>M2</i>	1,13	1,44	2,45	3,45

лись облучению в $2 \cdot 10^5$ рад. Эти изменения в восприимчивости могут быть связаны с повышенной чувствительностью к небольшим дозам облучения, хотя в данном случае доза предварительного облучения была лишь около 10^4 рад по сравнению с дозой $9 \cdot 10^6$ рад, использовавшейся в предыдущих экспериментах. Кроме того, изменения в восприимчивости могут быть связаны с превращениями окиси железа, присутствующей в глине, так как иногда при нагревании образцов до 500°C происходят цветовые изменения. Механизм влияния этих и других минералогических изменений на восприимчивость образцов к облучению, однако, до конца не ясен [8].

Ввиду рассмотренных затруднений в настоящей программе определения возраста облучение образцов проводилось без предварительного высвечивания естественной термолюминесценции, а время β -облучения менялось от образца к образцу таким образом, чтобы L_β было приблизительно равным L_N . Этот способ дает наилучшее из возможных приближений к истинному значению скорости возрастания естественной термолюминесценции.

В эксперименте использовался номинальный источник в 5 мкюри ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Yr}$), а β -облучение проводилось вне графитовой пластинки, так как было показано [12], что, если облучение образца проводить на пластинке, то содержащиеся в ней примеси влияют на выход термолюминесценции.

Отношение L_N/L_β было отложено на графике как функция температуры для каждого черепка, использованного в эксперименте. Для большинства черепков отношение оставалось постоянным с точностью до $\pm 10\%$ в области температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Это указывает на то, что высвечивания естественной термолюминесценции при нагревании образца выше 350°C не происходит.

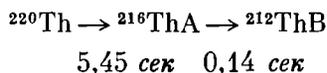
Естественная доза облучения

Естественная доза облучения, полученная глиняной посудой, обусловлена главным образом присутствием радиоактивных примесей, таких, как уран, торий и калий.

Общее содержание урана и тория измеряется на основе α -активности с помощью сцинтилляционных счетчиков. Их устройство описано в работе [15]. Они представляют собой круглый кожух из перепекса (внутренний

диаметр 4,4 см), закрытый с одной стороны пленкой, на которую напылен фосфор (ZnS : Ag). Кожух заполнялся породой, в которой находились черепки, так, чтобы образовался насыщенный слой, и вся эта система помещалась на плоское окно фотоумножителя (диаметр 2").

Во время подсчета фона кожух был закрыт с двух концов, чтобы атмосферный радон не мог попасть на фосфор, но во время обсчета образца кожух оставался открытым с одного конца для предотвращения скопления радона, выделяющегося из размельченных черепков. Для типичного черепка наблюдается 30 отсчетов в час по сравнению с 2 отсчетами в час для фона. Отношение содержаний уран/торий оценивалось по подсчету числа «пар», излучаемых в результате двух последовательных α -распадов, происходящих в ряду ^{232}Th со средним интервалом между ними в 0,20 сек:



Содержание ^{40}K определялось из полного содержания калия, измеренного с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа. Приближенные оценки относительной эффективности α -частиц в заполнении ловушек по сравнению с β - и γ -частицами [2] указывают на то, что эффективность α -частиц меньше примерно в 10 раз; этот результат согласуется с низкой эффективностью α -частиц, наблюдавшейся Мурхедом и Даниэлсом [10] во фториде лития. Поэтому естественная доза облучения от урана и тория рассчитывалась на основе полных энергий альфа-, бета- и гамма-частиц (E_α , E_β , E_γ , M_{36}), связанных с каждым из полных распадов рядов ^{238}U (т. е. $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$) и ^{232}Th ($^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$), и при этом вклад от α -частиц брался с весовым множителем, соответствующим их низкой эффективности в заполнении ловушек. Цифры, приведенные в табл. 4, отвечают энергиям

Таблица 4

Энергии (в Мэв), связанные с полными распадами

	E_α	E_β	E_γ	Общая
Ряд ^{238}U	42,84	2,06	1,84	46,74
Ряд ^{232}Th	35,93	1,13	2,70	39,76

и схемам распада, опубликованным в Reviews of Modern Physics — Table of Isotopes (American Physical Society, 1958). При проведении этих вычислений предполагалось, что ряды равновесны, и средняя энергия β -частиц составляет третью часть максимальной энергии.

Предполагая, что α -активность целиком обязана ряду ^{238}U , и вводя тем самым ошибку менее 6%, можно показать, что эффективная доза естественного облучения (R_N) для глиняной посуды дается выражением

$$R_N = (3,15 \cdot 10^{-8} \alpha (kE_\alpha + E_\beta + E_\gamma) + 0,113p + 0,016) \text{ рад/год},$$

где α — число α -отсчетов/1000 сек; k — отношение восприимчивостей глиняной посуды к α - и β -излучениям, p — процентное содержание калия в глиняной посуде, а величина, равная 0,016 рад/год, связана с космическим облучением [13].

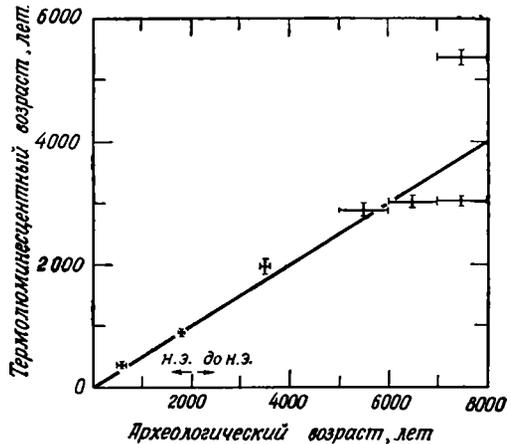
Несмотря на то что лишь часть энергии β - и γ -частиц поглощается черепками, соответствующий вклад дает почва, в которой находились черепки. В данной работе предполагается, что содержания ^{238}U , ^{232}Th и калия в черепках и окружающей среде одинаковы.

Результаты определения возраста

Для эксперимента по определению возраста были отобраны семь групп черепков, возраст которых менялся от 1350 лет н. э. до 5500 лет до н. э.; каждая группа содержала по 5—6 черепков из той же самой археологической формации и, следовательно, имела один и тот же возраст. Черепки были взяты с мест археологических раскопок Франции, Крита, Кипра и Сирии.

Возраст на основе измерения термолюминесценции был вычислен из уравнения (1) для значений k , относительных эффективностей заполнения ловушек при α - и β -облучениях, равных 1,0 и 0,1.

Результаты для $k = 0,1$ даны на фиг. 9. Каждая точка — среднее значение возраста для 5—6 черепков из данной археологической формации; указан-



Ф и г. 9. Результаты определения возраста; относительная эффективность заполнения ловушек (k), для α - и β -излучения предполагается равной 0,1.

ная точность отражает ошибку при усреднении и неопределенность археологического возраста. Для обоих значений наблюдается разумная пропорциональность между археологическим возрастом и возрастом, определенным по измерениям термолюминесценции, за исключением случая одной группы с археологическим возрастом около 7500 лет. Однако дальнейшие исследования показали, что при больших значениях возраста может возникнуть ошибка за счет вклада от ложной термолюминесценции, даже если измерения проводились в атмосфере азота.

Для значения $k = 1$ возраст, определенный по измерениям термолюминесценции, почти в 8 раз меньше археологического, в то время как для $k = 0,1$ найденное значение возраста оказывается более близким к истинному (см. табл. 5). Большая неопределенность в определении абсолютного

Таблица 5

Сравнение возрастов археологического и полученного по измерениям термолюминесценции

	Археологический возраст	Возраст, определенный по измерениям термолюминесценции
$k = 1$	8000	1000 ± 250
$k = 0,1$	8000	4000 ± 1000

возраста по измерениям термолюминесценции возникает из-за трудностей нахождения точного значения дозы облучения, полученной глиняной посудой от источника β -излучения.

Выводы

Приведенные выше результаты показывают, что измерения термолюминесценции, основывающиеся на определении числа ловушек, заполняющихся со времени обжига, представляют собой рабочий метод определения возраста древних керамик. Следует добавить, что если полагать эффективность α -частиц в заполнении ловушек меньшей, чем β - и γ -частиц, то значение абсолютного возраста, определяемое по измерениям термолюминесценции, хотя и занижается примерно в два раза, все же оказывается более близким к истинному. Однако этим методом археологи для надежных определений возраста не могут пользоваться ввиду возможных источников ошибок.

Определение восприимчивости

1. Сверхлинейность возрастания термолюминесценции при небольших дозах облучения означает, что значения возраста, полученные в результате описанной процедуры, очевидно, будут слишком низкими, а поправочный множитель должен меняться от черепка к черепку.

2. Величина $k = 0,1$, использованная для относительной восприимчивости к α - и β -частицам, весьма приближенна, и возможность ее изменения не была учтена.

3. α -Частицы заполняют лишь ловушки в непосредственной близости к урановым и ториевым включениям, и восприимчивость в этих областях может заметно отличаться от среднего значения для всего черепка, которое изменится с помощью источника β -излучения.

Естественная доза облучения

1. При вычислении вкладов в естественную дозу облучения, даваемых α - и γ -лучами, предполагалось, что содержание урана, тория и калия в почве, в которой находились черепки, то же самое, что и в самих черепках.

2. Предполагалось, что никакие радиоактивные материалы не проникали в черепки и не извлекались из них во время их пребывания в почве, т. е. естественная доза облучения оставалась постоянной со времени обжига.

Возможные усовершенствования в технике измерения

Вполне вероятно, что ошибки, связанные с восприимчивостью к α -излучению, могут быть устранены путем проведения измерений по определению возраста на фенокристаллах кварца, выделенных из обожженной глиняной матрицы керамики. Предварительные измерения показывают, что радиоактивные примеси находятся главным образом в глиняной матрице и ввиду небольшой области действия α -частиц ($<100\text{мкм}$) будут подвергаться лишь β - и γ -облучениям.

Кроме того, более точные значения естественной дозы облучения могут быть получены путем измерения содержания радиоактивных материалов в почве, в которой находились черепки. Однако возможные изменения в значении естественной дозы облучения вследствие выщелачивания все же остаются неизвестными.

Если при измерении учтены рассмотренные выше улучшения, все же остается проблема сверхлинейности в возрастании термолюминесценции при небольших дозах β -облучения. Для точных измерений, связанных с определением возраста, очень важно освободить все ловушки, заполненные при естественном облучении так, чтобы при этом не менялась восприимчивость вещества. Наиболее успешным способом здесь представляется термическое высвечивание, так как для исследованных черепков изменения

в восприимчивости составляли в некоторых случаях менее 10% после нагревания до 500° С со скоростью 1° С/сек. Следовательно, возможно, что быстрое кратковременное термическое высвечивание может оставить восприимчивость неизменной, и потому эта сторона метода требует более детального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aitken M. J., Tite M. S., Reid J., Nature, Lond., 202, 1032, 1964.
2. Aitken M. J., Tite M. S., Fleming S. J., Luminescence Dosimetry, Ed. by F. H. Attix, CONF-650637 U.S. Atomic Energy Comm., Div. Tech. Information, 1967.
3. Billington D. S., Crawford J. H., Radiation Damage in Solids, Oxford University Press, London, 1961.
4. Dienes G. J., Vineyard G. H., Radiation Effects in Solids, Interscience, London, 1957.
5. Fleming S. J., Thermoluminescent age studies on mineral inclusions separated from ancient pottery, Paper 7, 8 of this volume, 1967.
6. Forman G., J. opt. Soc. Am., 41, 377, 1951.
7. Johnson N. M., Daniels F., J. Chem. Phys., 34, 1434, 1961.
8. Medlin W. L., J. Chem. Phys., 30, 451, 1959.
9. Mitchell E. W. J., Paige E. G. S., Phil. Mag., 1, 1085, 1956.
10. Moorehead F. F., Daniels F., J. Chem. Phys., 27, 1318, 1957.
11. Paige E. G. S., Phil. Mag., 2, 864, 1957.
12. Reid J., Unpublished B. Sc. thesis, Oxford University, 1964.
13. Spiers F. W., In the Natural Radiation Environment, 885, J. A. S. Adams and W. M. Lowder, eds., Rice University, 1964.
14. Tite M. S., Waine J., Archaeometry, 5, 53, 1962.
15. Turner R. C., Radley J. M., Mayneord W. V., Br. J. Radiology, 31, 397, 1958.
16. Zeller E. J., In Nuclear Geology, 180, Henry Faul, ed., New York, Wiley, 1954.
17. Zeller E. J., Wray J. L., Daniels F., Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 41, 121, 1957.
18. Zeller E. J., Ronca L. B., Symposium on Radioactive Dating, Athens, 73, Vienna Int. Atomic Energy Authority, 1962.
19. Zimmerman D. W., Cameron J. R., Supralinearity of thermoluminescence of LiF against dose, Paper 8,5 of this volume, 1967.

Термолюминесценция и термостимулированный ток — методы определения параметров захвата¹

П. Бройнлих

ВВЕДЕНИЕ

Термолюминесценция (ТЛ) и термостимулированная проводимость (ТСП) относятся к обширному классу явлений люминесценции и фотопроводимости, охватывающих области от сложных биохимических процессов излучения света до лазеров и от простых фотопроводников типа CdS до сложнейших полупроводниковых приборов инфракрасного диапазона.

Как ТЛ, так и ТСП могут наблюдаться как в неорганических, так и в органических материалах; однако основной интерес в исследовании этих эффектов фокусируется на неорганических материалах в любой из форм — кристаллической, порошковой или стеклообразной. Это обусловлено, во-первых, тем, что в неорганических фосфорах гораздо легче измерять кривую высвечивания, а во-вторых, в радиодозиметрии, геологии и археологии применяются почти исключительно неорганические материалы. Своей способностью к ТЛ или ТСП эти материалы обязаны небольшим количествам химических примесей, структурных дефектов или им обоим, поскольку те образуют или рекомбинационные центры (активаторы), или ловушки, представляющие электронам уровни в запрещенной зоне.

Метод измерения кривых высвечивания как в применении к термолюминесценции, так и термостимулированному току представляет собой особенно эффективный способ исследования ловушек. Параметры, характеризующие роль ловушек в электронно-кинетических процессах ТЛ и ТСП, — это так называемая глубина ловушки E (энергетический интервал между уровнем ловушки и уровнем, с которого начинается рекомбинационный переход), эффективное поперечное сечение S_T захвата электронов ловушками и плотность $N(E)$ уровней ловушки между двумя верхними полосами. Разработано и успешно применяется много различных методов определения этих параметров захвата с помощью измерения кривой высвечивания. Однако, изучая одну лишь кривую высвечивания, нельзя получить всю необходимую информацию о микроструктуре примесей в кристаллах. Дело в том, что в настоящее время кривые высвечивания интерпретируются чисто феноменологически на основе статистических моделей. Такая теория описывает только перераспределение электронов по примесным уровням в запрещенной зоне, происходящее во время постепенного нагревания образца. В этом случае для расчета необходимо знать лишь параметры захвата и рекомбинации. Общей теории термостимулированных рекомбинационных процессов, таких, как ТЛ и ТСП, пока нет. Даже теории, основанные на статистических моделях, все же довольно несовершенны, а пики высвечивания могут быть рассчитаны только в очень простых случаях.

В этой статье будут описаны лишь те методы, которые включают непосредственное измерение кривых высвечивания ТЛ и ТСП. Такие эксперименты и явления, как зависящие от температуры фотопроводимость

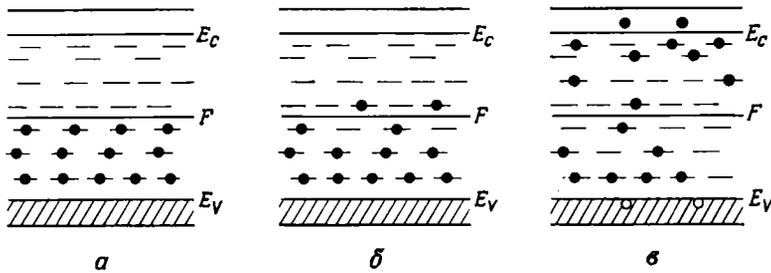
¹ P. Bräunlich, Thermoluminescence and thermally stimulated current — tools for the determination of trapping parameters; Thermoluminescence of geological materials, ed. D. J. McDougall, Acad. Press, London, New York, 1968.

и флюоресценция, пространственно ограниченные токи [28], температурная зависимость случайных токов [30], шумы тока [11], используемые для определения параметров захвата, рассматриваться не будут. Не будет приведена и сводка экспериментальных результатов, полученных с помощью методов, указанных в табл. 1 и 2.

СТАТИСТИКИ ЭЛЕКТРОНОВ

Для понимания электронно-кинетических теорий ТЛ и ТСП необходимо кратко рассмотреть статистики электронов в кристаллах.

На фиг. 1, *а* изображена энергетическая диаграмма для изоляторов или полупроводников, у которых имеется ряд уровней дефектов, расположенных между валентной зоной и зоной проводимости. В условиях теплового равновесия при $T = 0$ все уровни, вплоть до уровня Ферми F , заняты



Ф и г. 1. Диаграмма энергетических уровней фотопроводника с квази-непрерывным распределением уровней дефектов.
а — $T = 0^\circ \text{ К}$ при тепловом равновесии; *б* — $T > 0^\circ \text{ К}$ при тепловом равновесии; *в* — в возбужденном состоянии.

электронами, в то время как все другие свободны. Таким образом F — такой фиктивный уровень, который разделяет свободные и занятые уровни в тех случаях, когда электроны и кристаллическая решетка находятся в тепловом равновесии. При более высоких температурах некоторые из электронов с уровней, соседних с F , перераспределяются по более высоким. Их концентрация, однако, быстро уменьшается с увеличением энергетического расстояния (см. фиг. 1, *б*).

Число электронов в полосе проводимости с энергией E_c дается выражением

$$n = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - F)}{kT} \right] \quad \text{для } (E_c - F) \gg kT, \tag{1}$$

$$N_c = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \quad \text{при } 300^\circ \text{ К},$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град},$$

где N_c — плотность состояний (электронных уровней) в зоне проводимости вблизи E_c , T — температура, k — постоянная Больцмана.

Под действием ионизирующего излучения электроны с уровней дефектов или более низкой зоны получают энергию и переходят на более высокие уровни. После облучения начинается процесс перераспределения, который постепенно возвращает систему к тепловому равновесию. Время, необходимое для того, чтобы система пришла в равновесие, меняется от долей миллисекунды до многих лет в зависимости от материала, характера дефектов и температуры. Большое время жизни электронов на возбужденных уровнях обусловлено особыми свойствами некоторых из них; переходы электронов на более низкие уровни дефектов возможны лишь после получения так называемой энергии активации. Уровни с такими свойствами называются ловуш-

ками, а об их существовании стало известно из измерений кривых высвечивания. Для упрощения назовем уровни, находящиеся выше уровня Ферми F , электронными ловушками, а все другие — рекомбинационными центрами. Однако, как мы увидим позднее, можно рассматривать незанятые рекомбинационные центры как заполненные дырками, и при определенных обстоятельствах эти уровни могут действовать как ловушки дырок [12]. На фиг. 1, σ изображена диаграмма энергетических уровней возбужденного кристалла. В этом состоянии кристалл находится перед измерениями ТЛ и ТСП.

Во время регистрации кривой высвечивания образец нагревается. Электроны, захваченные ловушками, получают тепловую энергию, покидают их и достигают, например, зоны проводимости, из которой затем может произойти рекомбинационный переход на незанятый рекомбинационный центр. К концу измерений кривой высвечивания электроны снова приходят в тепловое равновесие с решеткой.

В возбужденном состоянии (до и во время измерения кривой высвечивания) кристалл, очевидно, не находится в тепловом равновесии и равновесный уровень Ферми F не может быть определен. Однако поскольку заполненные ловушки медленно отдают электроны в зону проводимости, всегда имеется определенное количество электронов проводимости, которое зависит от температуры, концентрации ловушек N и вероятности рекомбинации и повторного захвата. В случае если вероятность повторного захвата гораздо выше, чем вероятность рекомбинации (число рекомбинационных переходов в 1 сек в 1 см³), электроны проводимости и электроны на ловушках могут быть почти в полном тепловом равновесии, и тогда может быть определен квази-ферми-уровень F_q из следующего уравнения:

$$n = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - F_q)}{kT} \right]. \quad (2)$$

Это снова фиктивный уровень. Как и следовало ожидать, при одних и тех же температурах n в возбужденных фосфорах, находящихся в тепловом равновесии, выше и поэтому F_q ближе к полосе проводимости, чем F . Квази-ферми-уровень — такой энергетический уровень, вплоть до которого ловушки заполнены. Он сдвигается во время измерения кривой высвечивания по направлению к уровню теплового равновесия и, наконец, сливается с ним. После этого не могут быть получены никакие другие пики высвечивания. Кристалл уже не находится в возбужденном состоянии. Концепция квази-ферми-уровня также применима к дыркам в валентной зоне в случае, когда они квази-равновесны с пустыми рекомбинационными центрами (ловушками дырок).

Квази-тепловое равновесие не может быть достигнуто и, следовательно, не может быть определен F_q , если вероятность повторного захвата значительно меньше, чем вероятность рекомбинации. Влияние повторного захвата на кинетику электронов в процессах ТЛ и ТСП характеризуется фактором повторного захвата $R = \beta/\gamma$. Здесь β — коэффициент повторного захвата, а γ — коэффициент рекомбинации (фиг. 2).

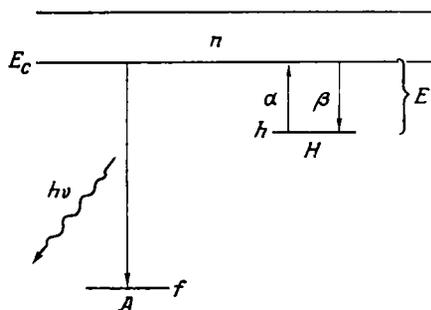
Вероятности переходов пропорциональны концентрации электронов проводимости на незанятых уровнях и концентрации самих этих уровней. Факторами пропорциональности являются β или γ . Следовательно, $\gamma n f$ — число рекомбинационных переходов, которые происходят в секунду в 1 см³ образца. Здесь f — концентрация пустых рекомбинационных центров. Вероятность повторного захвата равна $\beta n (N - h)$, где $(N - h)$ — концентрация пустых ловушек. Скорость, с которой захваченные электроны приходят в тепловое равновесие, пропорциональна h , а фактор пропорциональности равен

$$\alpha_0 \cdot \exp \left(-\frac{E}{kT} \right).$$

Частотный фактор α_0 в простейшем случае связан с эффективным поперечным сечением захвата ловушек соотношением

$$\alpha_0 = v_e N_c S_T, \quad (3)$$

где v_e — тепловая скорость электронов в зоне проводимости.



Ф и г. 2. Упрощенная схема энергетических уровней, используемая в теориях ТЛ и ТСП.

Переходы между уровнями дефектов и валентной зоной не рассматриваются.

Физики, которым нужно будет вычислить кривые высвечивания на основе простых моделей, найдут их в данной работе. В следующем разделе мы коротко опишем методы вычисления, уже известные из литературных источников, для тех случаев, когда удастся определить параметры захвата.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ТЛ И ТСП

Простые модели

Интенсивность термолюминесценции определяется числом излучательных переходов в 1 сек в 1 см³ кристалла и, следовательно, она пропорциональна скорости рекомбинации

$$I(T) = \gamma n f. \quad (4)$$

Ток определяется концентрацией носителей в валентной зоне и в полосе проводимости. В полупроводниках n-типа только электроны в полосе проводимости дают вклад в электрическую проводимость σ , которая равна

$$\sigma(T) = e n \mu, \quad (5)$$

где e — заряд электрона, μ — подвижность электрона.

Простейшая модель, которая была использована для вычисления $I(T)$ и $\sigma(T)$, представлена на фиг. 2.

Здесь рассматриваются переходы только между одним типом ловушек (с энергетическим расстоянием E от зоны проводимости) и зоной проводимости и при этом предполагается, что существует только один тип рекомбинационных переходов. Переходы между уровнями дефектов и валентной полосой во внимание не принимаются.

Необходимо решить два простых уравнения. Это уравнения скорости изменения концентрации свободных электронов n (уравнение 6) и скорости изменения концентрации захваченных электронов h (уравнение 7):

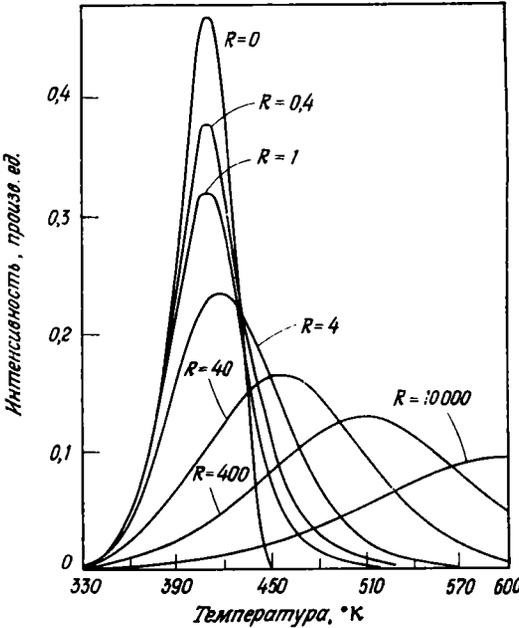
$$\frac{dn}{dt} = \alpha h - \beta n (H - h) - \gamma n f, \quad (6)$$

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha h + \beta n (H - h). \quad (7)$$

Так как кристалл электрически нейтрален, концентрация электронов в полосе проводимости и на ловушках должна быть равна концентрации пустых рекомбинационных центров:

$$f = n + h. \tag{8}$$

Обычно предполагается, что время жизни электронов, достигающих полосы проводимости, очень коротко и, следовательно, $n \ll h$, а также $\frac{dn}{dt} \ll \frac{dh}{dt}$ и $f \approx h$. Время t в уравнениях (6) и (7) связано с температурой соотношением $dT = qdt$. Это означает, что изменение температуры пропорционально изменению времени. Фактором пропорциональности является скорость нагревания q . Теперь уравнения могут быть решены для двух случаев, если предположить, что скорость нагревания постоянна:



а) $R = 0$ — теория Ренделла и Уилкинса [33] — мономолекулярный кинетический процесс:

$$I(T) = \gamma n f \approx h_0 \alpha_0 \exp \times \left[-\frac{E}{kT} - \frac{\alpha_0}{q} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right]. \tag{9}$$

Фиг. 3. Кривые высвечивания ТЛ, вычисленные из уравнений (6), (7) и (8).

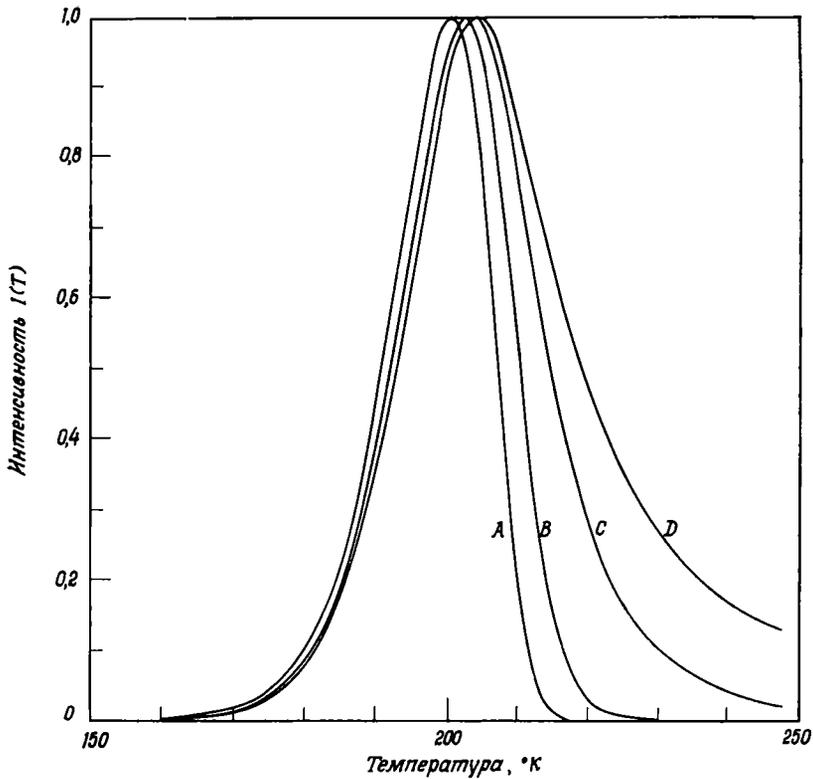
$\alpha_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$, $E/k = 9400^\circ \text{ К}$, $h(T_0)/H = 1$ и $q = 21^\circ \text{ сек}^{-1}$; $R = \beta/\gamma$ — параметр.

б) $R = 1$ — теория Гарлика и Гибсона [18] — биомолекулярный кинетический процесс:

$$I(T) = \gamma n f \approx \frac{H h_0^2 \alpha_0 \exp(-E/kT)}{\left[H + h_0 \frac{\alpha_0}{q} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right]^2}. \tag{10}$$

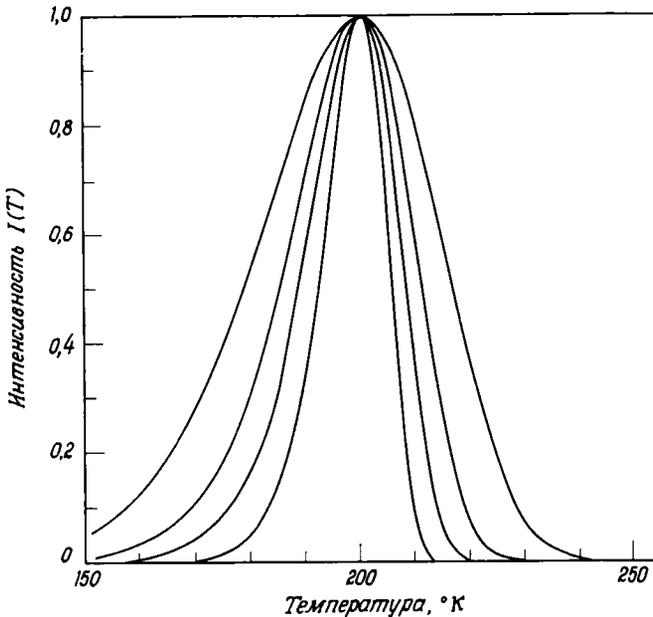
Для других значений фактора повторного захвата R уравнения (6) и (7) должны решаться численно [8]. Пики термолюминесценции, вычисленные с помощью описанных предположений из уравнений (6), (7) и (8), показаны на фиг. 3. Следует отметить увеличение T и ширины пиков ТЛ с увеличением R . Кэммей и др. [27] показали, что f — концентрация ионизированных рекомбинационных центров — оказывает существенное влияние на форму кривой высвечивания, если превалирует процесс повторного захвата электронов. Это иллюстрируется на фиг. 4 совокупностью кривых, вычисленных на основе модели, представленной на фиг. 2. Кривая высвечивания для $R = 1$ имеет характерную несимметричную форму (более крутая высокотемпературная сторона) кривой типа Ренделла — Уилкинса в случае, если $f_0/h_0 \gg 1$. По мере того как это отношение уменьшается, приближаясь к 1, кривая высвечивания переходит в кривую типа Гарлика — Гибсона, как этого и следует ожидать для выбранных значений R .

Обычно считают, что такие параметры, как глубина ловушек E , скорость нагревания q и т. д., определяют форму и T_m пика. Кэммей и др. [27]



Ф и г. 4. Кривые высвечивания ТЛ, вычисленные из уравнений (6) и (7) для различных соотношений f_0/h_0 [27].

$E = 0,5 \text{ эв}$, $\alpha_0 = 5,8 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$, $z = 1$, $R = 1$, $q = 0,1^\circ \text{ сек}^{-1}$, $h_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, f_0 . Кривая А — $1 \cdot 10^{18}$; кривая В — $5 \cdot 10^{18}$; кривая С — $2 \cdot 10^{18}$; кривая D — $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.



Ф и г. 5. Кривые высвечивания ТЛ, вычисленные из уравнений (6) и (7) [27].

$z = 1$, $R = 0$, $f = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $h_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $q = 0,1^\circ \text{ сек}^{-1}$.

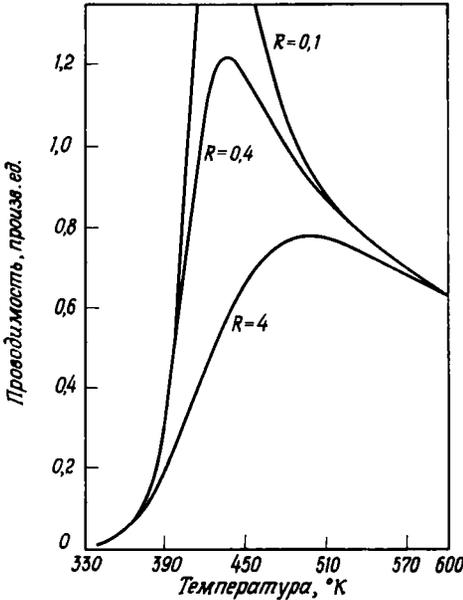
A	$\frac{E \text{ (эв)} \alpha_0 \text{ (сек}^{-1}\text{)}}{0,2 \quad 6,37 \cdot 10^8}$	B	$\frac{E \text{ (эв)} \alpha_0 \text{ (сек}^{-1}\text{)}}{0,4 \quad 1,40 \cdot 10^9}$		
B	0,3	$3,17 \cdot 10^8$	Г	0,6	$2,30 \cdot 10^{13}$

продемонстрировали также возможность построения любого числа кривых высвечивания с максимумом при одной и той же температуре путем изменения значений E и α_0 при фиксированных других параметрах (фиг. 5). Кривая ТСП была впервые вычислена из уравнений (6), (7) и (8) Боэром и др. [2]. На фиг. 6 приведены некоторые кривые, вычисленные автором [8].

Формулы, аналогичные уравнениям (9) и (10), могут быть получены для проводимости, если предположить, что

$$f \gg h. \quad (11)$$

Предположение, заключающееся в уравнении (11), справедливо только в том случае, если рассматриваемые ловушки H , которые определяют самый



низкотемпературный пик за спектром высвечивания дырок, составляют лишь небольшую часть всех ловушек. Тогда $f \approx \text{const}$ во время освобождения этих ловушек H , так как концентрация оставшихся захваченных электронов на всех других ловушках, кроме H , меняется очень мало.

Так как $I(T)$ и $\sigma(T)$ — функции только $n(T)$, они имеют одинаковые формы, что позволяет пренебречь зависимостью μ и γ от температуры. Бубе [13] и Хайринг и Адамс [22] использовали уравнение (11)

Ф и г. 6. Кривые высвечивания, вычисленные из уравнений (6), (7) и (8).

$\alpha_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$, $E/h = 9400^\circ \text{ К}$, $h(T_0)/H = 1$ и $q = 21^\circ \text{ сек}^{-1}$; $R = \beta/\gamma$ — параметр.

для вычисления $\sigma(T)$. Результат Бубе для случая $R = 0$ с точностью до множителя совпадает с уравнением (9).

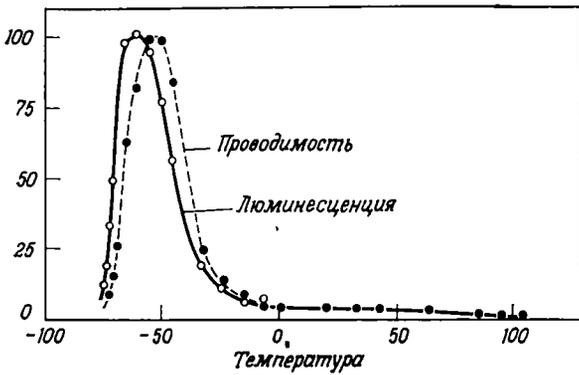
Для $R \gg 1$ Хайринг и Адамс получили следующую формулу:

$$\sigma(T) \approx e\mu N_c \frac{h_0}{H} \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{1}{\gamma q H} \int_{T_0}^T N_c e^{-E/kT} dT \right]. \quad (12)$$

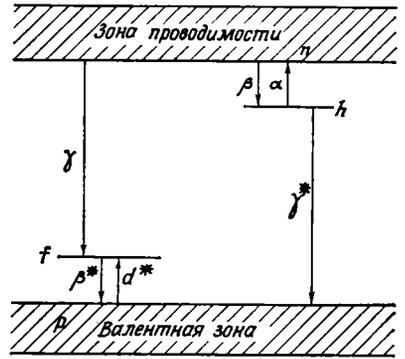
Аналогичные вычисления приводят к формуле типа Гарлика — Гибсона (уравнение 10) для $\sigma(T)$ в случае, когда $R = 1$ [31]. Очевидно, что температура T_m в максимуме пика тогда будет одинаковой для ТЛ и ТСП. Однако, как следует из строгого доказательства, в общем случае это не выполняется. Примеры этого представлены на фиг. 7 и 10.

Следует упомянуть, что математически идентичная процедура приводит к уравнениям, аналогичным уравнениям (6) — (12) в случае, когда роль электронов играют дырки. Тогда, если уровни A являются ловушками дырок, переходы β и α происходят между валентной зоной и этими ловушками, а рекомбинационные переходы переводят дырки из валентной зоны на уровни H , которые теперь служат центрами рекомбинации дырок. Глубина ловушек E_A определяется энергетическим интервалом между уровнями A и валентной зоной.

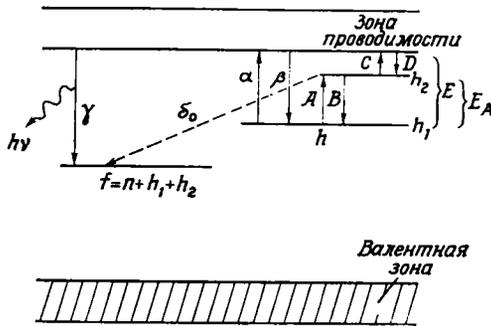
Рекомбинационные процессы для захваченных электронов (или дырок) не обязательно должны происходить с участием полосы проводимости (или



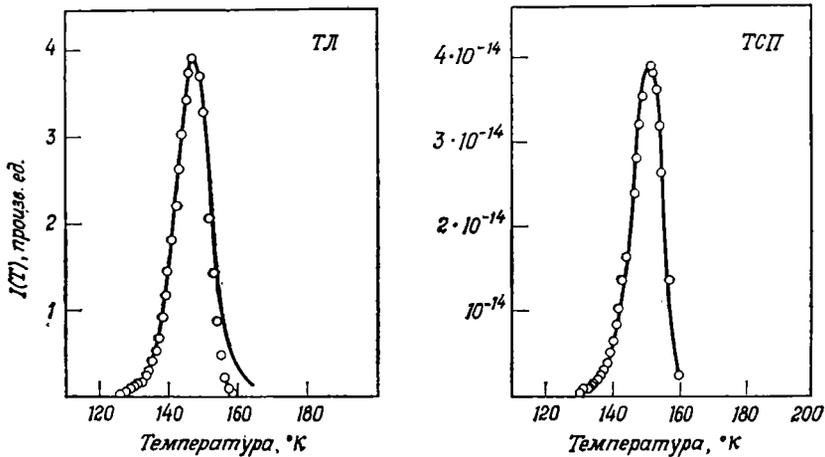
Ф и г. 7. Кривые высвечивания ТЛ и ТСП в монокристалле ZnS [12].



Ф и г. 8. Энергетическая схема, предложенная Шёном.



Ф и г. 9. Диаграмма энергетических уровней в фотопроводнике с большим интервалом между зонами, использованная для вычислений ТЛ и ТСП в щелочных галоидах.



Ф и г. 10. Кривые высвечивания ТЛ и ТСП для монокристаллов NaCl: Ag [9]:
 — измеренные, оооо — вычисленные с экспериментально определенными параметрами: $E/k = 5550^\circ \text{K}$.
 $E_A/k = 3868^\circ \text{K}$; $\delta_0 = 1,72 \cdot 10^6 \text{сек}^{-1}$; $q = 0,053^\circ/\text{сек}$.

валентной зоны). Гальперин и Бранер [23] рассмотрели модели, в которых предполагается, что излучательный рекомбинационный переход происходит с уровней более высоких, чем уровень ловушки, но все же находящихся ниже полосы проводимости. Подобные рассуждения могут быть применены аналогичным образом к случаю, когда дырки и ловушки дырок вместо электронов и ловушек электронов определяют кинетику кривой высвечивания. В обоих случаях, однако, термостимулированный ток равен нулю.

Модели с дополнительными переходами между уровнями дефектов и валентной зоной

Рассмотренная выше простая модель (фиг. 3) не всегда оказывается подходящей для описания кривых ТСП в случае, когда $f_0 \approx h_0$. Для кривых, вычисленных из уравнений (6), (7) и (8), характерно медленное уменьшение интенсивности на крыле кривой с высокотемпературной стороны [8, 27], чего во многих экспериментах не наблюдается (см. фиг. 7 и 10) [9, 13, 15, 16]. Кроме того, вычисленные кривые ТЛ для больших значений R часто совершенно не согласуются с экспериментально наблюдаемыми [8]. Следовательно, необходимо рассмотреть новые модели [8, 9]. Одна из них — модель, предложенная Шёном [34].

В кристаллах с интервалом между зонами порядка 1—5 эВ энергетическое расстояние E_A между рекомбинационными центрами и верхним краем валентной зоны часто настолько мало, что валентные электроны могут достичь незанятых центров, освобождая, таким образом, дырки, которые могут быть заполнены электронами, приходящими с электронных ловушек. Модель, учитывающая эти дополнительные переходы, приведена на фиг. 8. Используя упрощающие предположения, подобные тем, что были сделаны в разделе по простым моделям, получим решение уравнений баланса для этой модели для случая большой вероятности повторного захвата электронов проводимости и малой вероятности повторного захвата дырок в валентной зоне:

$$I(T) \approx \frac{h_0^2}{H} \gamma N_c \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{2\delta_0^*}{q} \int_{T_0}^T e^{-E_A/kT} dT \right] \quad (13)$$

и

$$\sigma(T) \approx \frac{h_0}{H} e \mu N_c \exp \left[-\frac{E}{kT} - \frac{\delta_0^*}{q} \int_{T_0}^T e^{-E_A/kT} dT \right] \quad (14)$$

при $f \approx h$ и $h(T_0)/H < 1$.

Предположение о малой вероятности повторного захвата дырок во многих случаях выполняется в n -типе полупроводников, таких, как CdS или ZnS. Здесь время жизни дырок в валентной зоне часто на много порядков меньше, чем время жизни электронов проводимости. Решения уравнений баланса, полученных для модели Шёна, были описаны Бройнлихом и Шарманом [40].

Специальные модели

Решения, аналогичные уравнениям (11) и (12), также получают из модели, показанной на фиг. 9. Она описывает ТЛ и ТСП в материалах с широкой запрещенной зоной, и в ней не рассматриваются переходы между примесными уровнями и валентной зоной. Ловушки могут быть освобождены в результате переходов на уровни рекомбинационных центров через зону проводимости или на возбужденные уровни ловушки, находящиеся на расстоянии E_A от основного уровня. Фиг. 10 дает пример вычисления кривой

высвечивания для этой модели. Предполагается, что переходы, обозначенные индексом δ_0 , являются безызлучательными.

Электроны не обязательно достигают зоны проводимости в процессе измерения кривой высвечивания. Если вероятность рекомбинационного перехода δ_0 с возбужденного уровня ловушки (фиг. 9) гораздо больше вероятности процесса, при котором электроны попадают в полосу проводимости, то кривая ТЛ наблюдается в тех случаях, когда переход δ_0 — излучательный. Однако кривую ТСП, которую обычно измеряют одновременно с кривой ТЛ, получить нельзя. На основе такой модели Гальпериным и Бранером были проделаны теоретические расчеты термостимулированных рекомбинационных процессов с целью получения формул и методов определения глубины ловушек [23]. В таблице формул для определения параметров захвата (табл. 1) такие методы не приводятся.

Общая статистическая модель

Во всех моделях, рассмотренных нами до сих пор, рассматривалась только одна совокупность примесных уровней с определенной дискретной энергией. Реальные кристаллы содержат целый ряд центров захвата, что приводит к появлению дырочного спектра высвечивания, часто состоящего из многочисленных перекрывающихся пиков.

Обсуждение статистической модели с квази-непрерывным распределением примесных уровней (см. фиг. 1) с учетом переходов с этих уровней в обе зоны было проведено Бросером и Бросер-Вармински [12]. Формулы для ТЛ и ТСП как функций температуры нельзя вывести из электронно-кинетических уравнений, так как распределение ловушек $N(E)$ обычно неизвестно. Решения были получены лишь для частных случаев экспоненциального, линейного или однородного распределения ловушек в определенной области запрещенной зоны.

Теория Бросера дает прямой метод нахождения распределения ловушек и глубины ловушек, когда свободные и захваченные электроны находятся в квази-тепловом равновесии (быстрый повторный захват). Этот метод основан на уравнении (2) и известен как метод определения ферми-уровня [14]. Он был с успехом применен к таким фотопроводникам, как CdS или CdSe и ZnS.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБИНЫ ЛОВУШЕК

Методы, основанные на различных приближениях теоретического анализа термостимулированных рекомбинационных процессов, могут быть разбиты на несколько групп в соответствии с экспериментальной процедурой, используемой для получения параметров.

1. Оценки (методы 1—3 в табл. 1)

В первом приближении можно получить формулу, которая дает линейную зависимость глубины ловушек от T_m . Мономолекулярный кинетический процесс описывается выражением [13, 33]

$$E = kT_m [F(\alpha_0, q) + 1] \ln \alpha_0, \quad (15)$$

где α_0 — частотный фактор, а q — скорость нагревания.

Для многих фосфоров справедливо приближение $E \approx 25 kT_m$. Эта грубая формула чрезвычайно полезна для быстрой первой оценки глубины ловушки. Она может быть распространена на кинетику процессов с доминирующим повторным захватом, рассмотренных Фойгтом [2, 37] и Унгером [35]. Анализы глубины ловушки, проделанные Бубе и др. для кристаллов CdS—CdSe, привели к $E = 22,5 kT_m$ для пиков термовысвечивания между 100

Методы определения глубины ловушек

№№ пп.	Автор	Формула	I, σ	Модель	R	$f_0; h_0$	Комментарии
1	Ренцелл и Уилкинс [33]	$E \approx kT_m [F(\alpha_0 q) + 1] \ln \alpha_0 \approx 25kT_m$	I	Фиг. 2	0	$f_0 \approx h_0$	Справедливо для σ при $f_0 \gg h_0$ F — функция α_0 и q
2	Фойгт [37]	$18T_m \leq E/k \leq 25T_m$	σ	»	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	
3	Унгер [35]	$T_1^* \ln \frac{2N_c}{n(T_m)} \leq E/k \leq T_m \ln \frac{2N_c}{n(T_m)}$		Фиг. 1, b	$\gg 1$		
4	Бус [6] Богун [4]	$E = \frac{kT_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \cdot \ln(q_1 T_{m2}^2 / q_2 T_{m1}^2)$	I	Фиг. 2	0	$f_0 \approx h_0$	T_m меняется в зависимости от q ;
5	Шен [34]	$E = \frac{kT_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \cdot \ln(q_1 T_{m2}^{7/2} / q_2 T_{m1}^{7/2})$	I	»			T_{m1} относится к q_1 ; T_{m2} относится к q_2 ; № 5 является поправкой № 4
6	Бройнлих [8]	$E_A = \frac{kT_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \cdot \ln(q_1 T_{m2}^2 / q_2 T_{m1}^2)$	$I; \sigma$	» 8 » 9	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	Метод Буса дает E_A
7	Боер и др. [2]	$\ln \sigma(T_m) \approx -E/kT_m + \text{const}$	σ	» 2	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	T меняется в зависимости от q ; график $\ln \sigma$ или $\ln q$ в зависимости от $1/T_m$ имеет наклон E/k
8	Боер и др. [2]	$\ln q \approx -E/kT_m + \text{const}$	σ	»	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	
9	Хайринг и Адамс [22]	см. № 7	σ	»	≈ 0	$f_0 \gg h_0$	
10	Хайринг и Адамс [22]	$\ln(T_m^2/q) \approx E/kT_m + \text{const}$	σ	»	0	$f_0 \gg h_0$	См. ссылку № 14
11	Гугенстратен [25]	см. № 10	I	»	0	$f_0 = h_0$	Справедливо также для $R \leq 1$ [7]
12	Бойко и др. [5]	$\ln \sigma(T_m) \approx -E/kT_m + \frac{3}{2} \ln T_m + \text{const}$	σ	»	$\gg 1$	$f_0 \gg h_0$	См. № 7
13	Бойко и др. [5]	$\ln q \sim -E/kT_m + \frac{7}{2} \ln T_m + \text{const}$	σ	»	$\gg 1$	$f_0 \gg h_0$	См. № 8
14	Гроссвайнер [20]	$E = 1.54kT_m \cdot T_1^* / (T_m - T_1^*)$	I	»	0	$f_0 \approx h_0$	Условие: $E > 20kT_m$ $\alpha_0/q > 10^7$

15	Кнатиг [26]	$kT_m/E = (T_m^* - T_m)(1.2\bar{\gamma} - 0.5\Delta)/T_m + 5.5 \times$ $\times 10^{-3} - 0.25(\bar{\gamma} - 0.75)^2$				$f_0 \approx h_0$	Условие: $0.75 \leq \bar{\gamma} \leq 0.90$
16	Луцки [29]	$E = kT_m^2/(T_m^* - T_m)$		$\gg 1$			$\bar{\gamma} = (T_m^* - T_m)/(T_m - T_m^*)$
17	Гальперин и др. [23, 24]	См. 17а-17г		$\gg 1$			Сокращения для № 17: $K = kT_m^2/(T_m^* - T_m)$ $\Delta = 2kT_m/E$ $\mu_g = (T_m^* - T_m)/(T_m^* - T_m^*)$
17а		$E = Kq_a(1 - \Delta)$	$\gg 2$	0		$f_0 \approx h_0$	$q_a = (e - 1) \left(1 - \frac{e\Delta}{e - 1}\right) \frac{\mu_g}{1 - \mu_g}$
17б		$E = Kq_b(1 - \Delta)$	$\gg 2$	1		$f_0 \ll h_0$	$q_b = 1 + \mu_g / \left(\mu_g + \frac{h_0}{f_0} - 1\right)$
17с		$E = Kq_c(1 - \Delta)$	$\gg 2$	$\gg 1$			$q_c = \mu_g / \left(\mu_g + \frac{h_0}{f_0} - 1\right) +$ $+ \left[1 - \mu_g / \left(\frac{H}{f_0} - \frac{h_0}{f_0} + 1\right)\right]$
17д		$E = K(1 - \Delta)$	$\gg 2$	0		$f_0 \approx h_0$	$\mu_g = e^{-1}(1 + \Delta)$
17е		$E = 2K(1 - \Delta)$	$\gg 2$	1			$\mu_g = 0.5(1 + \Delta)$
17г		$E = K(1 - \Delta) [1 + 1/(1 - \mu_g)]$	$\gg 2$	1			Если $h_0/H = 1$
		$E = 2K(1 - \Delta)$	$\gg 2$	2			Если $h_0/H \ll 1$, $\mu_g = 0.5(1 + \Delta)$
		$E = K(1 - \Delta) q$	$\gg 2$	2			$q = 1$ для $R = 0$; $q = q_0$ для $R = 1$; $q = q_c$ для $R \gg 1$
18	Бройнлих [8]	$E = \frac{kT_{mco}T_{mlu}}{T_{mco} - T_{mlu}} \cdot \ln(2T_{mlu}^2/T_{mco})$	Фиг. 8 Фиг. 9	$\gg 1$		$f_0 \approx h_0$	Условие: $R/h_0/f_0 \leq (2z - 1)^{-1}$
19	Гарлик и Глоб- сон [48]	$\ln I / \ln \alpha \sim -E/kT + \text{const}$	Фиг. 2	$\gg 0$			$T^{*-1} = T_1^{*-1} + T_2^{*-1} - T_m^{-1}$
20	Унгер [35]	$E = kT^* \cdot \ln(N_c/n(T^*))$	Фиг. 4, б	$\gg 1$			Предполагается: $E = F$ при $\frac{h}{H} = 0.5$
21	Бубе [43]	$E = kT_m \ln(N_c/n(T_m))$	$\gg 1b$	$\gg 1$			$z = h_0/H$
22	Бюер и др. [4]	$E = kT_m \ln(N_c/n(T_m)) \frac{z}{1 - z}$	$\gg 1b$	$\gg 1$			Анализ уровня Ферми
23	Бросер и др. [42]	$E = kT \ln(N_c/n(T))$	$\gg 1b$	$\gg 1$			

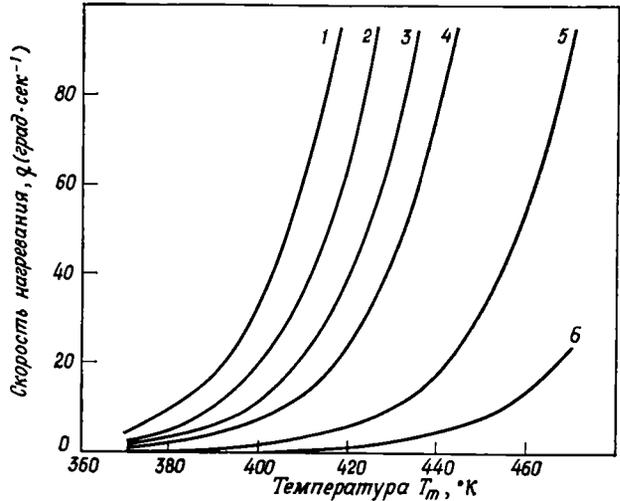
Методы определения частотных факторов

№№ пп.	Автор	Формула	$I; \sigma$	Модель	R	$f_0; h_0$	Комментарии
1	Гроссвайнер [20]	$\alpha_0 = 3T_1^* q \exp(E/kT_m) / 2T_m (T_m - T_1^*)$	I σ	Фиг. 2 » 2	0 0	$f_0 \approx h_0$ $f_0 \gg h_0$	
2		$\alpha_0 = qE \exp(E/kT_m) / kT_m^2$	I σ	» 2 » 2	0 0	$f_0 \approx h_0$ $f_0 \gg h_0$	
3		$\alpha_0 = NqE \exp(E/kT_m) / h_0 kT_m^2$	I σ	» 2 » 2	1 1	$f_0 \approx h_0$ $f_0 \gg h_0$	Оценки α_0 в случае $h_0 \gg N$ известны приблизительно
4	Бройнлих [8]	$\delta_0^* = qE \exp(E_A/kT_m) / 2kT_m^2$	$I; \sigma$	» 8	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	Пренебрегаем множителем 1/2, если используются данные по ТСП
5	Бройнлих и Шарман [9]	$\delta_0 = qE \exp(E_A/kT_m) / 2kT_m^2$	$I; \sigma$	» 9	$\gg 1$	$f_0 \approx h_0$	

и 320° К [14]. Однако анализы глубины ловушек в фосфорах ZnS, сделанные Гофманом [19], выявили сверхлинейную связь между E и T_m . Это позволило сделать заключение, что частотный фактор α_0 может меняться в значительных пределах для различных уровней ловушки в кристалле. Его влияние на форму и T_m пиков высвечивания продемонстрировано на фиг. 5.

2. Зависимость T_m от скорости нагревания (методы 4—13 в табл. 1)

Сдвиг T_m в сторону более высоких температур с возрастанием скорости нагревания может быть вычислен для различных моделей, в которых рассматривалась кинетика рекомбинации. Пример бимолекулярной кинетики



Фиг. 11. Температура T пиков высвечивания ТЛ как функция скорости нагревания для ловушек различной глубины, вычисленная из уравнения (10).

$h(T_0)/H = 1$, $\alpha_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$,
 $R = 1$, E/k меняется от 9000° К (кривая 1) до 10 800° К (кривая 6) с шагом в 200° К (1 эквивалентен 11 600° К).

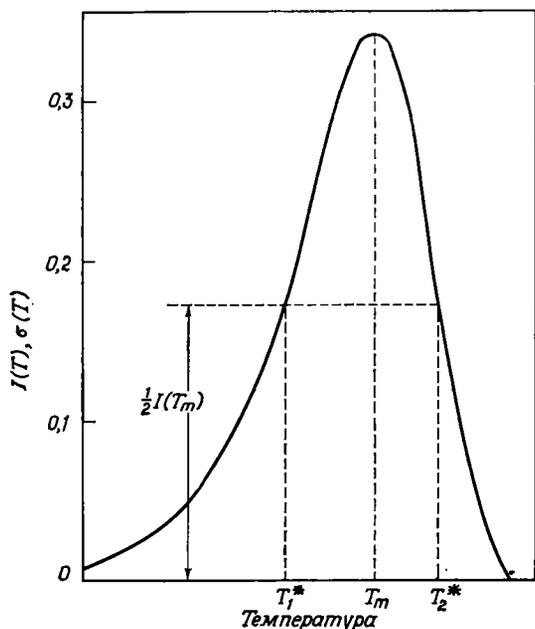
показан на фиг. 11. Формулы методов 4, 5 и 6 позволяют непосредственно определить E или E_A . Кривая высвечивания должна быть измерена при двух различных скоростях нагревания q_1 и q_2 , которые приводят к различным максимальным температурам T_{m1} и T_{m2} [4, 6, 8, 9, 34]. Другие методы основываются на измерении T_m при нескольких различных скоростях нагревания. График зависимости $\ln q$ или $\ln \sigma(T_m)$ (см. табл. 2) от $1/T_m$ представляет собой прямую линию с наклоном E/k [2, 5, 7, 22, 25].

3. Методы, в которых учитывается форма пиков высвечивания (методы 14—17g и 20 в табл. 1)

Другой способ определения глубины ловушки — измерение температур T_1^* и/или T_2^* , соответствующих полуширине пика высвечивания. Формулы, которые дают соотношение между E и этими температурами, полученные для различных моделей, сведены в таблице [17, 20, 23, 26, 29, 36]. Все эти методы, однако, могут быть применены только к отдельным пикам высвечивания, на которые не накладываются другие возмущающие пики, особенно с высокотемпературной стороны. От посторонних пиков, локализованных на низкотемпературной стороне, можно избавиться с помощью особого способа, предложенного Гугенстратеном [25]. Возбужденный кристалл подогревается до температуры, близкой к T_m возмущающего пика, но все же ниже ее, а затем образец сразу же охлаждается. Повторное нагревание теперь дает кривую высвечивания; возмущающих пиков ниже T_m у этой кривой

нет. Низкотемпературная сторона пика, который должен анализироваться, оказывается, таким образом, невозмущенной. С помощью такой техники в некоторых случаях даже возможно отделение различных пиков, дающих

наблюдаемый спектр высвечивания. Однако в этих методах обычно появляется заметная ошибка, и поэтому они дают хорошие результаты лишь в случаях невозмущенных пиков.



4. Метод, в котором используется разница в T_m для пиков ТЛ и ТСП (метод 18 в табл. 1)

Как указывалось ранее, температуры $T_{m, lu}$ пика ТЛ и T_{mco} пика ТСП, относящиеся к той же самой отдельной совокупности ловушек, не идентич-

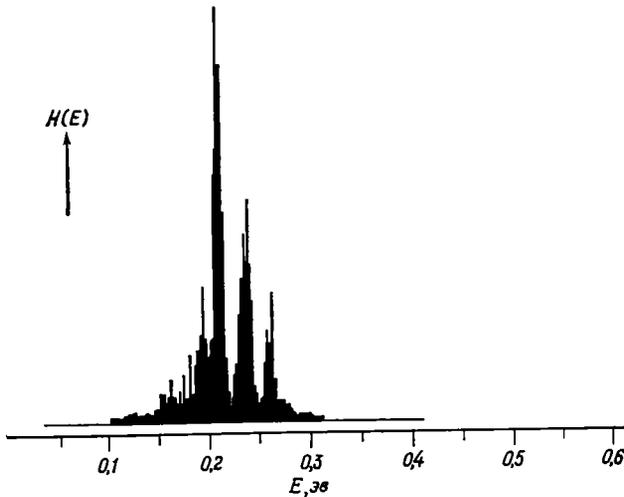
ны, когда $f \approx h$. Разность в этих температурах зависит от параметров захвата и может быть вычислена с помощью уравнений (13) и (14) [8] или модели, представленной на фиг. 9 [9]. Вычисления, приведшие к кривой высвечивания на фиг. 10, дают значения E_A , полученные описанным методом.

5. Метод начального разгорания (метод 19 в табл. 1)

Часто для определения E применяется так называемый «метод начального разгорания», предложенный Гарликом и Гибсоном [18]. Их способ основан на том, что интегралы в уравнениях (9), (10), (12), (13) и (14) не зависят от температуры, когда ловушки начинают освобождаться вследствие повышения температуры. Тогда начальное разгорание описывается уравнениями

$$\ln I(T) \approx -\frac{E}{kT} \quad \text{или} \quad \ln \sigma(T) \approx -\frac{E}{kT}.$$

График зависимости $\ln I(T)$ или $\ln \sigma(T)$ от $1/T$ для температур ниже T_m представляет собой прямую линию с наклоном E/k . Если пик высвечивания возмущается перекрывающимися соседними пиками, снова применяется способ Гугенстратена. Автоматически действующая установка для анализа кривых высвечивания на основе метода начального разгорания описана Гобрехтом и Гофманом [19]. В ней применяется так называемый способ дифференцированного высвечивания, при этом возбужденный кристалл нагревается до определенной температуры, затем быстро охлаждается и нагревается снова и т. д. На каждом этапе записываются кривые ТЛ и ТСП как функция $1/T$. Наклон этих кривых и дает E/k . Авторы показали, что этим же способом можно определить плотность ловушек $N(E)$. Пример результатов, полученных Гофманом для $ZnS : Cu : Al$, приведен на фиг. 13. Следует



Ф и г. 13. Спектр ловушек в фосфоре ZnS (чисто кубическом), активированном Cu и Cl [19].

отметить высокую степень разрешения в записи спектра ловушек Гоффмана по сравнению с полученной путем определения уровня Ферми (фиг. 14).

6. Определение уровня Ферми (методы 20—23 в табл. 1)

В случае быстрого повторного захвата свободные электроны n находятся в квази-тепловом равновесии с захваченными электронами h . Согласно уравнению (2), квази-ферми-уровень является функцией от T . Он сдвигается к равновесному ферми-уровню в процессе термостимулированной рекомбинации. Бубе [12] предположил, что для максимума кривой высвечивания отношение заполнения $z = \frac{h(T_0)}{H}$ равно $\frac{1}{2}$, что означает, что квази-ферми-уровень совпадает с уровнем ловушек. Следовательно, чтобы получить глубину ловушки, необходимо лишь вычислить квази-ферми-уровень при $T = T_m$ (метод 21). Применимость метода Бубе, однако, ограничивается такими ловушками, которые к началу измерения кривой высвечивания по крайней мере наполовину заняты. Для произвольного отношения заполнения z необходимо ввести поправку в формулу Бубе, что и было сделано Боером и др. [2] (метод 22).

Очень красивый метод расчета распределения ловушек как функции E был разработан Бросером и Бросер-Вармински [12] и Бубе [14]. Результат этого анализа представлен на фиг. 14.

Этот метод также дает информацию об абсолютной плотности ловушек как функции энергетического расстояния E от нижнего края зоны проводимости. Метод состоит из следующих стадий [14]:

а) Для каждой точки кривой высвечивания ТСП в соответствии с уравнением (2) вычисляется квази-ферми-уровень F_q . При известной $\mu(T)$ плотность свободных электронов $n(T)$ как функция T может быть определена из кривой роста ТСП $i(T)$ с помощью следующего соотношения:

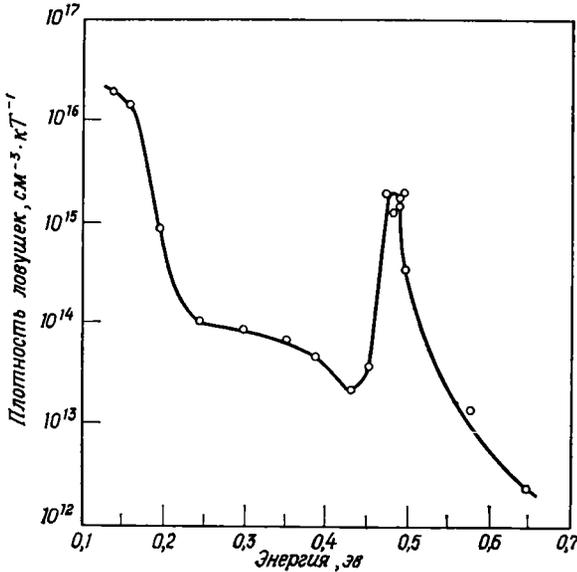
$$n = \frac{il}{\mu V} \cdot \frac{1}{e}, \tag{16}$$

где l — расстояние между параллельными плоскими контактами в системе сэндвичевого типа; e — заряд электрона; V — приложенное напряжение;

i — плотность тока. Так как $N_c = 2 (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$, можно определить F_q , а кривая высвечивания ТСП преобразуется в кривую $n = f(F_q)$.

б) Интегрирование этой новой кривой между двумя точками F_{q1} и F_{q2} позволяет определить полный заряд, освобожденный из ловушек в энергетическом интервале, находящемся между этими двумя энергиями. Чтобы получить точный результат, необходимо выбрать этот энергетический интервал достаточно малым, например порядка kT .

Полученный заряд представляет собой плотность освобожденных ловушек $H(F_q)$ в выбранном энергетическом интервале. Чтобы вычислить $H(F_q)$, необходимо принять во внимание увеличение фотопроводимости, так как не все электроны, освобожденные из ловушек H , становятся электронами проводимости.



Ф и г. 14. Распределение ловушек в кристалле $CdS_{0,73}CdSe_{0,27}$, полученное путем определения ферми-уровня для ТСП [14].

в) Рост фотопроводимости как функции T может быть определен в результате измерения температурной зависимости фототока при освещении образца потоком света с известным числом световых квантов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ФАКТОРОВ И ЭФФЕКТИВНЫХ ПОПЕРЕЧНЫХ СЕЧЕНИЙ ЗАХВАТА

При температуре T вероятность p того, что электрон будет освобожден из ловушки глубиной E , дается выражением $p_n = \alpha_0 \exp(-\frac{E}{kT})$. Для дырок, захваченных дырочными ловушками, существует подобное же соотношение $p_h = \delta_0^* \exp(-\frac{E_A}{kT})$. Частотные факторы α_0 и δ_0^* в полупроводниках с простой поверхностью энергетической зоны связаны с эффективными поперечными сечениями захвата S_T и S_R электронов на электронные ловушки и дырок на дырочные ловушки уравнением (3) и $\delta_0^* = N_v v_p S_R \cdot N_v$ — плотность состояний в верхней части валентной зоны; $N_v = 2 (2\pi m^{**} kT/h^2)^{3/2}$; m^{**} — эффективная масса дырок.

Для вычисления эффективного поперечного сечения захвата нужно определить α_0 и δ_0^* . Измерения ТСП и ТЛ позволяют это сделать. Выражение для α_0 , полученное для простого мономолекулярного кинетического процесса, дается в работе Гроссвайнера [20]. Если кинетика также определяется переходами между примесными уровнями и валентной зоной, δ_0^* может быть определено методом, предложенным автором [8]. Частотный фактор δ_0 для электронов, находящихся на возбужденных уровнях ловушки (см. модель на фиг. 9), может быть определен аналогичным образом [9]. Все формулы собраны в табл. 2.

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБИНЫ
ЛОВУШЕК

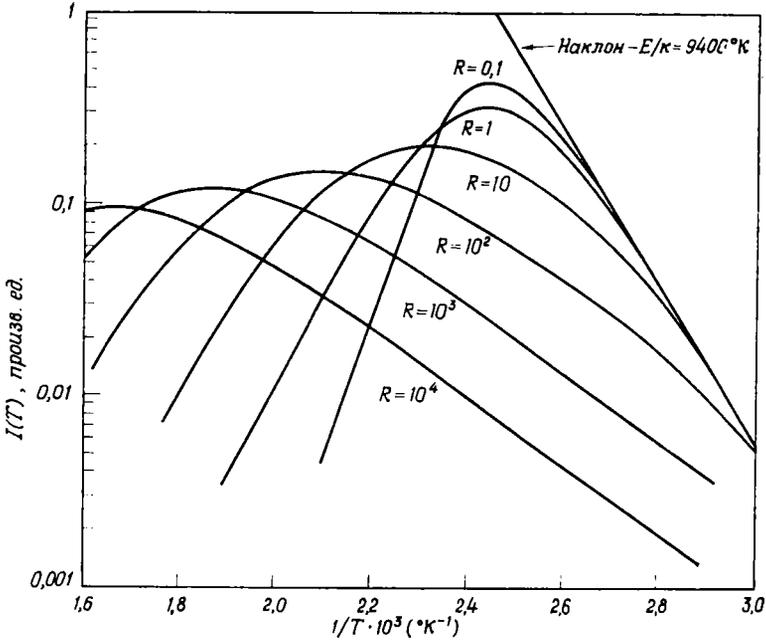
В большинстве работ, известных в литературе, сообщаются данные исследования параметров захвата. Однако критические оценки применимости и систематические сопоставления различных методов даются лишь в нескольких публикациях. Большая часть работ по изучению термостимулированных рекомбинационных процессов выполнена на CdS. Параметры захвата для него были определены Диттфилдом и Фойгтом [17], сопоставившими одинадцать различных методов, и Николасом и Вудсом [31], получившими значения параметров восемью различными методами. Недавно Бубе и его коллеги исследовали смешанные кристаллы CdS и CdSe и сравнили результаты, которые они получили несколькими различными методами [14].

Другие материалы менее изучены. Гальперин с сотрудниками провел сопоставление результатов, полученных для NaCl и KCl методом начального разгорания и с помощью формулы Гальперина [24]. Чтобы сделать выводы, касающиеся большинства фотопроводников, нужна более основательная информация. Это относится и к случаю CdS — результаты, опубликованные разными исследователями, существенно отличаются. Николас и Вудс пришли к заключению, что среди шести различных энергетических уровней, определенных по кривой высвечивания ТСП в кристалле CdS в интервале температур от 150 до 330° К, только один можно проинтерпретировать на основе определения уровня Ферми. В противоположность этому Диттфилд и Фойгт получили совпадающие результаты только при использовании таких методов, в которых предполагается, что существует квази-тепловое равновесие между захваченными и свободными электронами. Подобные разногласия типичны для данной ситуации. Несомненно, что они могут быть обусловлены различиями в материалах; есть и другие причины, которые могут привести к серьезным ошибкам.

Вообще говоря, нет вполне определенных сведений о том, какой из нескольких рекомбинационных кинетических процессов, рассмотренных здесь, превалирует в определенном типе материалов. С помощью различных оптических и электрических измерений можно установить структуру энергетических зон, и обычно бывает известно, относится ли материал к *n*- или *p*-типу. Эта информация позволяет сделать определенное заключение относительно рекомбинационного процесса, особенно о том, каким образом захваченные электроны переходят к рекомбинационным центрам. Однако значения коэффициентов перехода и факторов повторного захвата обычно неизвестны. Кроме того, в большинстве случаев нельзя знать наверняка, находятся или нет захваченные и свободные электроны в тепловом равновесии. Поскольку было показано, что хорошее соответствие вычисленных и измеренных кривых высвечивания ТЛ и ТСП еще не позволяет судить о том, какой тип кинетического процесса доминирует, нельзя указать, какой из методов должен применяться [9].

Однако необходимо знать порядок величины R и отношение f/h , чтобы исключить неподходящие методы определения параметров захвата, как это указывается в табл. 1. В то время как надежные оценки величины R в большинстве случаев невозможны, существуют критерии, позволяющие оценить f/h . Ранее указывалось, что, когда $f \approx h$, наблюдается характерная разность между пиками ТЛ и ТСП, относящимися к определенному уровню захвата. Другим способом получения оценок f/h является изучение полного спектра высвечивания и спектра излучения. Во многих случаях можно решить, остается ли концентрация рекомбинационных центров постоянной или нет, когда электроны, захваченные на определенные уровни ловушек, приходят в тепловое равновесие и рекомбинируют.

В настоящее время неизвестно ни одного метода определения глубины ловушек, который бы не зависел от кинетики рекомбинации. Часто полагают, что метод начального разгорания, предложенный Гарликом и Гибсоном, можно применять независимо от того, будет ли фактор повторного захвата R малым или очень большим, и, следовательно, для определения E в случае простой модели (фиг. 2) не нужны никакие сведения о величине R . Однако нетрудно показать, что дополнительное условие $f \gg h$ должно выполняться — только тогда этот метод не зависит от R . Чтобы продемонстрировать это,



Фиг. 15. Кривые высвечивания ТЛ (как функции $I(T)$), вычисленные из уравнений (6), (7) и (8).

$$\alpha_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}, E/h = 9400^\circ \text{ К}, q = 21^\circ \text{ сек}^{-1}, h(T_0)/H = 1.$$

определим глубину ловушки простой системы ловушек при $\frac{E}{k} = 9400^\circ \text{ К}$ с помощью применения метода начального разгорания к кривым высвечивания, которые вычислены из уравнений (6) и (7) для случая $f \approx h$. Кривые высвечивания как функции $1/T$ даны на фиг. 15. Результаты, полученные для E/k , представлены как функции фактора повторного захвата R на фиг. 16. Все значения E/k вычислены для той области, где $I(T)$ меньше $0,02 I(T_m)$. Результаты показывают, что разумные значения глубины ловушек могут быть получены только для $R < 1$. Причина этого очевидна. С увеличением R кривая высвечивания становится шире, а T_m сдвигается в сторону более высоких значений. При той же самой скорости нагревания требуется больше времени для освобождения ловушек, и кривая начального разгорания отклоняется от $\exp(-\frac{E}{kT})$ раньше. Возрастающая часть кривой I как функции $1/T$ все же остается линейной; однако наклон равен E/k только при очень малых интенсивностях термолуминесценции.

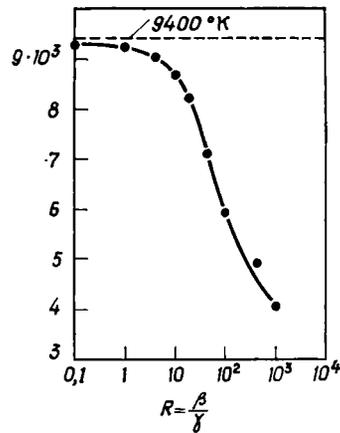
Если $f \gg h$, на форму пика высвечивания не влияют даже очень большие значения R . Точная формулировка условия, которое должно выполняться для того, чтобы метод начального разгорания не зависел от R для случаев

моделей, описываемых уравнениями (6) и (7), имеет вид

$$R \frac{h_0}{f_0} \leq (2/z - 1)^{-1}.$$

Исследования также осложняются тем, что иногда некоторые методы, соответствующие разным моделям, приводят к разным параметрам захвата. Таковы методы, основанные на изучении зависимости T_m или $T_2^* - T_m$ от скорости нагревания. В случаях, когда кинетика рекомбинации описывается моделью, изображенной на фиг. 2, расчеты позволяют определить величину E . Аналогичные же вычисления дают значения глубины дырочных ловушек, если справедлива модель, представленная на фиг. 8, или энергию активации E_A , если кинетика описывается моделью фиг. 9.

Помимо этих экспериментальных трудностей и неопределенностей, в кинетике рекомбинационного процесса возможны также многочисленные



Ф и г. 16. E/k , определенное методом начального разгорания из вычисленных кривых высвечивания ТЛ с помощью уравнений (6), (7) и (8).

$$\alpha_0 = 10^{10} \text{ сек}^{-1}, E/h = 9400^\circ\text{K}, \\ q = 21^\circ \text{ сек}^{-1}, h(T_0)/H = 1.$$

ошибки, связанные с экспериментальной процедурой вычисления спектра высвечивания. Некоторые из них описаны в статьях Николаса и Вудса, а также Диттфилда и Фойгта. Критические замечания относительно метода начального разгорания были сделаны Хааке [21]. Он указал, что прямая линия графика зависимости $\lg I$ от $1/T$ не является критерием применимости этого метода. Влияние соседних ловушек или способа распределения ловушек легко может привести к прямым линиям с ошибочными наклонами. Николас и Вудс защищают метод Гугенстратена (метод разбивки кривых высвечивания), используемый для разделения пиков высвечивания. Эта техника также требуется для всех методов, связанных с учетом формы пиков высвечивания. Авторы полагают, что недостаточное использование этой техники Диттфилдом и Фойгтом явилось одной из причин того, что результаты, полученные разными группами исследователей, так сильно отличаются.

На данной ступени наших знаний о термостимулированных процессах нельзя сделать никаких заключений о том, какой из методов, приведенных в таблице, наиболее подходящий для любого конкретного случая. Как указывалось ранее, даже в случае хорошо изученного материала CdS существуют весьма заметные разногласия между тремя группами исследователей — Николаса, Диттфилда, Бубе и их коллег относительно наиболее подходящих методов. К сожалению, одни термостимулированные рекомбинационные процессы в принципе не могут дать надежной информации о том, какой кинетический процесс преобладает. Кроме того, несмотря на большое число методов вычисления кривых высвечивания, их практическое применение может быть слишком сложным. Критические обсуждения различных экспе-

риментальных методов в данной работе не приводятся, за ними мы отправляем читателя к статьям Николаса и Вудса [31] и Диттфилда и Фойгта [17]. Целью этой работы было показать близкую корреляцию между определенным методом и специальной моделью, следующей из метода. Как обобщение всего можно сформулировать следующее основное положение: в настоящее время неизвестен такой метод, который бы не зависел от характера кинетики процесса релаксации.

СПИСОК СИМВОЛОВ

- α_0 — частотный фактор для локализованных электронов;
 β — коэффициент перехода с захватом;
 δ_0 — коэффициент перехода с возбужденного уровня ловушки на рекомбинационный центр;
 δ_0^* — частотный фактор для локализованных дырок;
 E — глубина ловушек электронов (1 эв эквивалентен 11 600° K);
 E_A — глубина ловушек дырок (или возбужденный уровень ловушек);
 e — заряд электронов;
 E_c — нижний край полосы проводимости;
 E_v — верхний край валентной зоны;
 F — равновесный ферми-уровень;
 F_q — квази-ферми-уровень;
 f — плотность незанятых рекомбинационных центров;
 f_0 — f при T_0 ;
 γ — коэффициент рекомбинационного перехода;
 H — плотность ловушек;
 h — плотность захваченных электронов (в формулах для N_c и N_v);
 h — постоянная Планка;
 h_0 — h при T_0 ;
 I — интенсивность термлюминесценции;
 k — постоянная Больцмана;
 m^* — эффективная масса электрона на E_c ;
 m^{**} — эффективная масса дырок на E_v ;
 μ — подвижность электронов;
 n — плотность электронов в зоне проводимости;
 N_c — плотность состояний вблизи E_c в зоне проводимости;
 N_v — плотность состояний вблизи E_v в валентной зоне;
 q — скорость нагревания;
 R — фактор повторного захвата;
 S_T — эффективное поперечное сечение захвата электронов ловушками;
 S_R — эффективное поперечное сечение захвата дырок ловушками;
 σ — проводимость;
 T — температура;
 T_0 — температура в начале эксперимента;
 T_m — температура, соответствующая максимуму пика высвечивания;
 T_1^* — температура при $1/2 I(T_m)$ с низкотемпературной стороны;
 T_2^* — температура при $1/2 I(T_m)$ с высокотемпературной стороны;
 t — время;
 T_{mlu} — температура пика высвечивания ТЛ;
 T_{mco} — температура пика высвечивания ТСП;
 v_e — тепловая скорость электронов;
 v_p — тепловая скорость дырок;
 $z = \frac{h_0}{H}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Böer K. W., Oberländer S., Voigt J., Ann. Phys., 7, 130, 1958.
2. Böer K. W., Oberländer S., Voigt J., Z. Naturf., 13a, 544, 1958.
3. Böer K. W., Niekisch E. A., Phys. Stat. Sol., 1, 191, 275, 1961.
4. Bohun A., Czech. J. Phys., 4, 91, 1954.
5. Бойко И. И., Рашба Е. Е., Трофименко А. П., Физ. тв. тела, 2, 99, 1960.
6. Booth A. H., Can. J. Chem., 32, 214, 1954.
7. Bräunlich P., Diplomarbeit, Giessen, 1961.
8. Bräunlich P., Ann. Phys., 12, 262, 1963.
9. Bräunlich P., Scharmann A., Z. Phys., 177, 320, 1964.
10. Bräunlich P., Scharmann A., Phys. Stat. Sol., 18, 307, 1966.
11. Brophy J. J., Robinson R. J., Phys. Rev., 118, 959, 1960.
12. Broser I., Broser-Warminsky R., Ann. Phys., 6F, 16, 361, 1955; Br. J. App. Phys., Suppl. 4, 90, 1955.
13. Bube R. H., Phys. Rev., 99, 1105, 1955; J. Chem. Phys., 23, 18, 1955; Phys. Rev., 106, 703, 1957.
14. Bube R. H., Dussel G. A., Ho C., Miller L. D., J. Appl. Phys., 37, 2, 1966.
15. Chiarotti G., Inchauspe N., Phys. Rev., 109, 345, 1958.
16. Delbecq C. J., Prinsgheim P., Yuster P. H., Z. Phys., 138, 266, 1954.
17. Dittfeld H. J., Voigt J., Phys. stat. sol., 3, 1941, 1963.
18. Garlick G. F. J., Gibson A. F., Proc. R. Soc., 60, 574, 1948.
19. Gobrecht H., Hofmann D., J. Phys. Chem. Solids, 27, 509, 1966.
20. Grossweiner L. J., J. Appl. Phys., 24, 1306, 1953.
21. Haake C. H., J. Opt. Soc. Am., 47, 649, 1957.
22. Haering R. R., Adams E. N., Phys. Rev., 117, 451, 1960.
23. Halperin A., Braner A. A., Phys. Rev., 117, 408, 1960.
24. Halperin A., Braner A. A., Ben-Zvi A., Kristianpoller N., Phys. Rev., 117, 416, 1960.
25. Hoogenstraaten W., Philips Res. Rep., 13, 515, 1958.
26. Keating P. N., Proc. Phys. Soc., 78, 1408, 1961.
27. Kemmey P. J., Townsend P. D., Levy P. W., Phys. Rev., 155, 917, 1967.
28. Lampert M. A., Reports on Progress in Physics XXVII, 329, 1964.
29. Луцук С. Б., ДАН СССР, 101, 641, 1955.
30. Mathews N. F. J., Warter P. J., Phys. Rev., 144, 610, 1966.
31. Nicholas K. H., Woods J., Brit. J. Appl. Phys., 15, 783, 1964.
32. Niekisch E. A., Z. Phys. Chem., 217, 110, 1961.
33. Randall J. T., Wilkins M. H. F., Proc. Roy. Soc., A184, 366, 1945.
34. Schön M., Techn.-Wiss. Abh. Osram-Ges., 7, 175 and paper in Schottky, Halbleiterprobleme, Bd. IV, 282, Vieweg, Braunschweig, 1958.
35. Unger K., Abh. Deutsch. Akad. Wiss., 7, 170, 1960.
36. Unger K., Phys. stat. sol., 2, 1279, 1962.
37. Voigt J., Diplomarbeit, Berlin, 1958.

Факторы, влияющие на определение возраста дымчатого кварца по термолюминесценции¹

И. Каул, Р. Баттачария, С. Толпади

ВВЕДЕНИЕ

Проблема определения возраста, т. е. проблема воссоздания прошедших событий в хронологическом порядке, постоянно привлекает внимание геологов и геофизиков. Некоторые геологические и палеонтологические критерии, так же как руководящие ископаемые, несогласные напластования, осадкообразование и орогенические циклы, приспособлены для датирования геологического прошлого. Некоторые процессы, такие, как скорость отложения осадков и накопление натрия в морской воде и морских осадках, также используются для определения возраста. Но все эти процессы или меняются со временем, или в значительной степени неопределенны. Проблема еще более усложняется в случае деформированных метаморфических пород, где «закон суперпозиции» несправедлив и где ископаемых вообще нет. Наиболее значительные успехи в определении возраста были достигнуты, когда обнаружилось, что радиоактивные элементы подвержены спонтанному распаду и что характер этого распада и его скорость не зависят от физико-химических особенностей окружения. Но и в этом методе надежные измерения сопряжены со значительными аналитическими трудностями, и, чтобы определения возраста были достаточно точными, необходимо располагать подходящими минеральными ассоциациями.

Метод изучения радиационных нарушений для определения возраста, основанный на измерении термолюминесценции, был впервые предложен Даниэлсом и др. [4] и применен ими к фторидам и известнякам [4, 19]. Но физическая и химическая нестабильность кристаллической решетки карбонатных минералов не позволила добиться заметных результатов, хотя есть основания полагать, что этот метод может оказаться удачным для более стабильных минералов [17]. Кварц как раз относится к таким минералам, и можно надеяться, что определения возраста путем изучения термолюминесценции дымчатого кварца окажутся более успешными.

ПРИМЕНЯВШАЯСЯ МЕТОДИКА

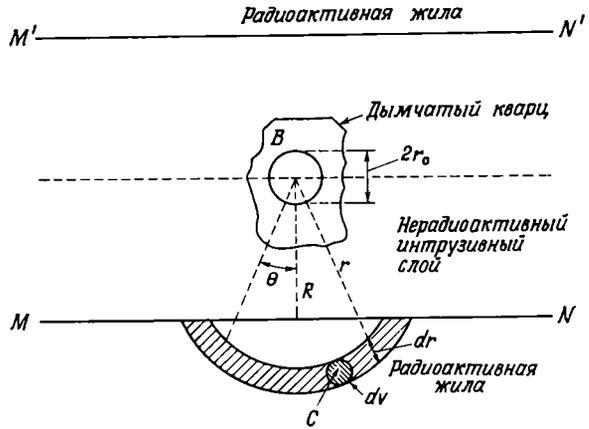
При радиометрических и магнитометрических исследованиях у Бхалки (22°28'N; 86°31', 7'E), небольшой деревни в глубине района Сингхбхам, Бихар, Индия, в участках в пределах зоны минерализации были обнаружены сильные магнитная и радиоактивная аномалии. Для изучения радиоактивных материалов проходились карьеры, где были найдены месторождения аутоунита и торбернита в ассоциации с апатито-магнетитовыми жилами. Кристаллы дымчатого кварца были обнаружены на глубине от 8 до 10 м ниже основного уровня в области нерадиоактивного интрузива между двумя радиоактивными жилами, границы которых проходили почти параллельно на расстоянии 1—2 м.

Авторадиографические исследования, наблюдения треков деления и сцинтилляционные измерения не обнаружили в дымчатом кварце радио-

¹ I. K. Kaul, P. K. Bhattacharya, S. Tolpadi, Factors in age determination by thermoluminescence of smoky quartz, «Thermoluminescence of geological materials», Acad. Press, London, New York, 327—340, 1968.

активных примесей. Так как кристаллы дымчатого кварца располагались на расстоянии около одного метра от радиоактивных жил, они могли подвергаться лишь γ -облучению, исходящему от этих жил.

При определении возраста, основанном на измерении термолюминесценции кристаллов дымчатого кварца, предполагается, что естественная термолюминесценция представляет собой меру всех радиационных нарушений, которым подвергался кристалл [18]. Найдено, что количество света,



Ф и г. 1. Геометрическая схема облучения кристалла дымчатого кварца, отделенного от неогранченных жил радиоактивного материала нерадиоактивным интрузивным слоем.

излученного термолюминесцирующим кристаллом, пропорционально количеству облучения, полученного им. В данном случае, так как кристалл подвергался γ -облучению от радиоактивных жил, возраст минерализации T получается из уравнения

$$T = \frac{D}{N\bar{E}}, \tag{1}$$

где D — экспериментально измеренная полная доза γ -облучения, полученная кристаллом, $N\bar{E}$ — интенсивность γ -облучения, и при этом N — скорость потока γ -лучей в кристаллах дымчатого кварца, а \bar{E} — средняя энергия γ -лучей, достигающих кристалла.

Интенсивность облучения кристалла γ -лучами, $N\bar{E}$, зависит от коэффициента линейного поглощения, активности радиоактивных жил и расстояния радиоактивных жил от кристалла. Эффективные значения коэффициента линейного поглощения и средней энергии γ -лучей \bar{E} вычисляются с учетом эффекта лишь тех γ -лучей, испускаемых радиоактивным источником, которые достигают кристаллов дымчатого кварца. Полная доза γ -облучения D , которой подвергаются кристаллы дымчатого кварца, соответствует наблюдаемой естественной термолюминесценции кристаллов и определяется путем экспериментальной калибровки кривой, связывающей дозу γ -облучения и отвечающую ей интенсивность термолюминесценции.

Зная скорость потока γ -лучей N , среднюю энергию γ -лучей \bar{E} и полную дозу γ -облучения D , можно оценить возраст минерализации.

ФОРМУЛИРОВКА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Вывод выражения интенсивности потока γ -лучей

Теоретический вывод формулы для интенсивности потока γ -лучей основан на следующих предположениях. Считается, что кристаллы дымчатого кварца находятся на таком расстоянии от зоны радиоактивности, что ради-

ационный эффект от γ - и β -частиц, а также γ -лучей с энергией меньше 1 Мэв пренебрежимо мал. В данном случае при вычислении интенсивности потока γ -лучей принимается простой закон экспоненциального ослабления излучения по мере его прохождения от зоны радиоактивности к кристаллам дымчатого кварца.

Рассмотрим некоторый участок B из интрузивного слоя вблизи радиоактивной области, представляющий собой однородную сферу радиуса r_0 , содержащую один грамм кристалла дымчатого кварца (фиг. 1). Площадь поперечного сечения сферы дается выражением

$$S = \pi r_0^2 = \pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

где ρ — плотность кварца.

Пусть радиоактивная область излучает p фотон/г/год с энергией больше 1 Мэв . Число достигших образца B γ -фотонов, испущенных элементом объема dv из C , области радиоактивного района, находящейся на расстоянии r от B , дается выражением

$$dN = p\rho_c dv \frac{S}{4\pi r^2} e^{-\bar{\mu}r}, \quad (3)$$

где ρ_c — плотность радиоактивного материала, $\frac{S}{r^2}$ — телесный угол, под которым с места расположения образца дымчатого кварца B виден элемент объема dv из B , а $\bar{\mu}$ — средний линейный коэффициент поглощения для трех сред — дымчатого кварца, радиоактивной области и интрузивного слоя, находящегося между этими двумя средами.

Общее число γ -фотонов, достигающих кристалла дымчатого кварца за год, т. е. интенсивность потока γ -лучей, зависит от геометрического расположения кристалла по отношению к зоне радиоактивности.

Кристаллы дымчатого кварца для наших исследований по термолюминесценции были взяты из нерадиоактивной интрузивной области, находящейся между двумя радиоактивными жилами, разделенными плоскопараллельными границами MN и $M'N'$ (фиг. 1). Рассмотрим активную область, заключенную между двумя концентрическими сферами радиусов r и $r + dr$, центры которых находятся в B . Интенсивность потока γ -лучей получается интегрированием уравнения (3) по всему пространству:

$$\begin{aligned} N &= \int_R^{\infty} \rho_c = \frac{S}{4\pi r^2} (pe^{-\bar{\mu}r}) 2\pi (1 - \cos\theta) r^2 dr = \\ &= \frac{\rho_c S p}{2} \left(\frac{e^{-\bar{\mu}R}}{\bar{\mu}} - R \int_R^{\infty} \frac{e^{-\bar{\mu}r}}{r} dr \right) = \frac{\rho_c S p}{2} x, \end{aligned} \quad (4)$$

где $2\pi(1 - \cos\theta)$ — телесный угол, под которым из B видна радиоактивная область, заключенная между двумя концентрическими сферами, и $\cos\theta = R/r$. Верхний предел в интеграле, входящем в уравнение (4), вполне оправдан, так как неизвестна протяженность радиоактивной области ниже плоскости MN . Величина x , появляющаяся в уравнении (4), зависит от коэффициента линейного поглощения и расстояния между кристаллом кварца и радиоактивной жилой и дается выражением

$$x = \left(\frac{e^{-\bar{\mu}R}}{\bar{\mu}} - R \int_R^{\infty} \frac{e^{-\bar{\mu}r}}{r} dr \right). \quad (5)$$

Полагая, что радиоактивная область, находящаяся выше плоскости $M'N'$, дает такой же вклад, находим, что интенсивность потока γ -лучей

определяется уравнением

$$N = \rho_c S p x, \tag{6}$$

где p — характерный средний показатель для обеих полубесконечных радиоактивных областей.

Вычисление p

Анализ интенсивности импульсов γ -спектров радиоактивных образцов, собранных в поле, свидетельствует об отсутствии в них элементов группы тория, и, следовательно, γ -активность этих образцов обусловлена рядом урана. Вклад в γ -активность от урана, находящегося в равновесии со своими дочерними продуктами, главным образом (98%) обусловлен ^{214}Bi (RaC). Спектральные характеристики, содержащие число γ -квантов и их энергию, для каждого акта распада приведены в табл. 1. Эти данные относятся к излучениям с энергиями выше 1 Мэв [16].

Таблица 1

Спектральные характеристики γ -излучений ряда урана с энергиями выше 1 Мэв

Излучатель	Энергия E_i , Мэв	Число квантов на акт распада, n_i	Излучатель	Энергия E_i , Мэв	Число квантов на акт распада, n_i
^{214}Bi	1,120	0,206	^{214}Bi	1,761	0,258
	1,238	0,063		2,198	0,074
	1,379	0,064		2,420	0,020

Для 1 г 100%-ного урана, находящегося в равновесии со своими дочерними продуктами (так как скорость распада R та же самая), мы имеем

$$R = \lambda_0 N_0 = \lambda_1 N_1 = \dots, \tag{7}$$

где λ_i и N_i — постоянные распада и числа радиоизотопов членов уранового ряда соответственно. Так как скорость распада ^{238}U чрезвычайно мала по сравнению со скоростями распадов дочерних продуктов в ряду урана, скорость R может быть записана следующим образом:

$$\frac{\lambda_0 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{238} \text{ г}^{-1} \text{ год}^{-1},$$

где вместо N_0 взято число Авогадро. Следовательно, число γ -фотонов с энергиями больше 1 Мэв, излученных A граммами урана, содержащимися в 1 г радиоактивного образца (т. е. активность, выраженная через урановый эквивалент), дается выражением

$$p = F \frac{\lambda_0 N_0 \lambda_0}{M_0}, \tag{8}$$

где $\frac{\lambda_0 N_0}{M_0}$ — число актов распада на 1 г 100%-ного урана, а M_0 — атомная масса урана. Множитель F , возникающий в уравнении (8) — число γ -фотонов с энергией больше 1 Мэв, излученных при акте распада урана. Он вычисляется путем суммирования членов, приведенных в колонке 3 табл. 1, и равен 0,685.

Так как содержание урана в образцах меняется, что связано со временем полураспада урана, изменяются и дозы γ -облучения кристаллов дымчатого кварца. Поэтому при вычислении средней активности, которой были подвергнуты кристаллы дымчатого кварца в течение последних T лет (T — возраст минерализации), исходят из активности урана в настоящее время.

Если A_T — активность радиоактивного образца в настоящее время в единицах уранового эквивалента, измеряемая экспериментально, то мы имеем, считая условия равновесными,

$$A_T = A_0 e^{-\lambda_0 T}, \quad (9)$$

где A_0 — начальная активность T лет тому назад, а λ_0 — постоянная распада урана.

Следовательно, средняя активность образца равна

$$\bar{A} = \frac{\int_0^T A dt}{T} = \frac{\int_0^T A_0 e^{-\lambda_0 t} dt}{T} = \frac{A_0}{\lambda_0 T} (1 - e^{-\lambda_0 T}). \quad (10)$$

Подставляя вместо A_0 в (10) его выражение из (9), мы получим среднюю активность образца \bar{A} в единицах активности в настоящее время. Тогда мы будем иметь

$$\bar{A} = \frac{A_T}{\lambda_0 T} (e^{\lambda_0 T} - 1). \quad (11)$$

Комбинируя (8) и (11), получим число испущенных радиоактивным образцом γ -фотонов с энергией больше 1 Мэв , что соответствует активности \bar{A} :

$$\frac{\bar{p}}{p} = \frac{F \bar{A} N_0 \lambda_0}{M_0} = \frac{F N_0 \lambda_0}{M_0} (e^{\lambda_0 T} - 1) = \frac{F N_0 A_T}{M_0 T} (e^{\lambda_0 T} - 1). \quad (12)$$

Интенсивность потока γ -лучей в кристалле дымчатого кварца получается подстановкой значения p из (12) в (6):

$$N = \frac{\rho_c S x F N_0 A_T (e^{\lambda_0 T} - 1)}{M_0 T}. \quad (13)$$

Вычисление $\bar{\mu}$ и \bar{E}

Гамма-лучи из радиоактивной области ослабляются, когда они проходят через три среды — радиоактивную область, интрузивный слой и кварц. Так как кристаллы кварца находятся на расстоянии порядка 1 м , следует учитывать лишь γ -облучение, испускаемое продуктами уранового ряда с энергиями $1,120$; $1,238$; $1,379$; $1,761$; $2,198$ и $2,420 \text{ Мэв}$. Поскольку в данном случае основным материалом, ослабляющим γ -лучи, является мусковит ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), линейный массовый коэффициент поглощения может быть вычислен с помощью формулы

$$\mu_m = \frac{m_1}{M} \mu_1 + \frac{m_2}{M} \mu_2 + \dots, \quad (14)$$

где μ_i — линейный массовый коэффициент поглощения отдельного химического элемента с атомной массой m_i , M — молекулярная масса вещества, а μ_m — линейный массовый коэффициент поглощения вещества.

Уравнение (14) для мусковита имеет вид

$$\mu_m = \frac{4}{715} \mu_{\text{H}} + \frac{384}{715} \mu_{\text{O}} + \frac{78}{715} \mu_{\text{K}} + \frac{81}{715} \mu_{\text{Al}} + \frac{168}{715} \mu_{\text{Si}}. \quad (15)$$

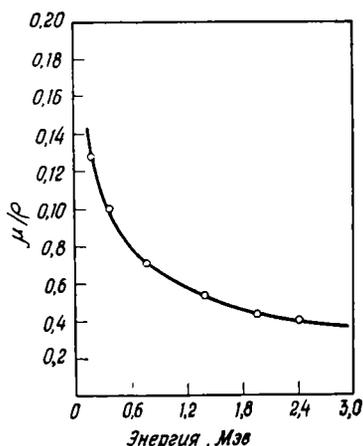
Экспериментальные значения массовых коэффициентов поглощения для γ -лучей различных энергий, отвечающих каждому элементу в мусковите, взяты из «U. S. Atomic Energy Commission Reactor Handbook» [15], где приведены графики зависимости энергии от массового коэффициента поглощения. Из этих данных вычислены массовые коэффициенты поглощения для каждой из энергий γ -лучей, относящихся к урановой группе; резуль-

Таблица 2

Массовые коэффициенты поглощения (экспериментальные данные)
для энергий γ -лучей урановой группы

Энергия γ -лучей, Мэв	Экспериментальные данные по массовым коэффициентам поглощения μ_m для элементов					Массовые коэффициен- ты поглоще- ния для му- сковита (вы- численные)
	Al	H	O	Si	K	
1,120	0,0582	0,1200	0,0600	0,0600	0,0585	0,05997
1,238	0,0552	0,1142	0,0560	0,0570	0,0558	0,05645
1,379	0,0573	0,1080	0,0540	0,0540	0,0528	0,05455
1,761	0,0460	0,0938	0,0470	0,0480	0,0460	0,04728
2,198	0,0419	0,0822	0,0420	0,0430	0,0410	0,04233
2,420	0,0400	0,0782	0,0410	0,0410	0,0400	0,04099

таты проверены также численными методами. Вычисленные значения приведены в табл. 2. В последней колонке таблицы даны массовые коэффициенты поглощения для мусковита, вычисленные из уравнения (15)



Ф и г. 2. Кривая, дающая коэффициент массового поглощения мусковита для γ -лучей различных энергий.

и отвечающие энергиям γ -лучей, приведенным в колонке 1. На фиг. 2 представлена связь между энергией γ -лучей и массовым коэффициентом поглощения для мусковита.

Линейный коэффициент поглощения μ для данной энергии γ -лучей в случае мусковита вычисляется по формуле

$$\mu = \mu_m \rho_m, \quad (16)$$

где ρ_m — плотность мусковита.

Изучение спектральных характеристик излучения γ -лучей, приведенных в табл. 1, дает число n_i квантов, излученных за акт распада, как функцию энергии E_i . Так как расстояние образца дымчатого кварца от радиоактивной зоны меняется в пределах от R до ∞ , за среднее расстояние при вычислении средних значений линейного коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ и энергии \bar{E} можно взять $R_0 = R + 10$. Число квантов n_i , достигших образца дымчатого кварца после прохождения расстояния $R_0 = R + 10$ см, вычисляется с помощью линейных коэффициентов поглощения, определенных в (15). В этом случае средний линейный коэффициент поглощения вычис-

ляется по формуле

$$\sum n'_i = e^{-\mu R_0} \sum n_i, \quad (17)$$

где суммирование относится ко всем энергиям γ -лучей, превышающим 1 Мэв и представленным в первой колонке табл. 2.

Аналогично и средняя энергия γ -лучей, достигших образца дымчатого кварца, дается выражением

$$E = \frac{\sum n'_i E_i}{\sum n'_i}, \quad (18)$$

где суммирование проводится по всем энергиям свыше 1 Мэв .

Вывод уравнений для определения возраста

Возраст минерализации T , выраженный через интенсивность потока γ -лучей N в кристаллах дымчатого кварца и среднюю энергию γ -лучей \bar{E} , дается выражением

$$T = \frac{D}{N\bar{E}}, \quad (1)$$

где D — полная доза γ -облучения (в энергетических единицах), полученная кристаллом дымчатого кварца.

Подставляя интенсивность потока γ -лучей N и значение x из уравнений (13) и (5) соответственно в уравнение (1) и преобразуя его, получим

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\lambda_0} \ln \left(1 + \frac{DM_0}{\rho_c S N_0 F A_T \bar{E} x} \right) = \\ &= \frac{1}{\lambda_0} \ln \left(1 + \frac{DM_0}{\rho_c S N_0 F A_T \bar{E} \left(\frac{e^{-\mu R}}{\bar{\mu}} - R \int_R^{\infty} \frac{e^{-\bar{\mu} r}}{r} dr \right)} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Уравнение (19) для определения возраста может быть упрощено, если в него подставить известные константы, например λ_0 , M_0 , ρ_c , S , N_0 , F , \bar{E} и $\bar{\mu}$. Значения этих констант следующие:

Постоянная распада ^{238}U $\lambda_0 = \frac{0,693}{4,5 \cdot 10^9} \text{ лет}^{-1}$

Атомная масса ^{238}U , $M_0 = 238 \text{ г}$

Скорость распада ^{238}U , $\frac{\lambda_0 N_0}{M_0} = \frac{0,693}{4,5 \cdot 10^9} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{238} \text{ г}^{-1} \text{ лет}^{-1}$

Средняя плотность радиоактивного материала, $\rho_c = 2,6 \text{ г/см}^3$

Площадь поперечного сечения кварцевой сферы массой в 1 г , $S = 0,2007 \text{ см}^2$

Число γ -квантов, испущенных за акт распада, с энергией больше 1 Мэв , $F = 0,685$

Средняя энергия γ -лучей, достигающих кристалла дымчатого кварца, равна $1,838 \text{ Мэв}$, $\bar{E} = 2,941 \cdot 10^{-6} \text{ эрг}$

Средний линейный коэффициент поглощения $\bar{\mu} = 0,1301 \text{ см}^{-1}$ ■

Расстояние $R = 100 \text{ см}$

Значение интеграла $R \int_R^{\infty} \frac{e^{-\bar{\mu} r}}{r} dr$ (оценено графически по зависимости

$$\frac{e^{-\bar{\mu} r}}{r} \text{ от } r) = 4,275 \cdot 10^{-4} \text{ см}$$

Значение $\frac{e^{-\bar{\mu} R}}{\bar{\mu}} = 4,446 \cdot 10^{-4} \text{ см}$

Подставляя эти значения в уравнение (19), мы можем записать «уравнение возраста» в виде

$$T = 1,496 \cdot 10^{10} \lg \left(1 + 1,370 \cdot 10^{-10} \frac{D}{A_T} \right) \text{ лет,} \quad (20)$$

которое включает только полную дозу γ -облучения и активность радиоактивного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Введение

Для вычисления возраста из уравнения (20) нужно определить экспериментально полную дозу γ -облучения. Это осуществляется путем измерения интенсивности естественной термолюминесценции образцов дымчатого кварца. Тогда, откладывая на графике интенсивность термолюминесценции в зависимости от соответствующей дозы искусственного γ -облучения, мы можем определить количество облучения, необходимое для возбуждения естественной термолюминесценции. Величина дозы γ -облучения, необходимой для возбуждения такой термолюминесценции, предполагается равной величине дозы, требующейся при естественных условиях. Была измерена γ -активность, связанная с типичными радиоактивными образцами; другие экспериментальные данные, необходимые для вычисления возраста, подробно обсуждаются.

Измерение термолюминесценции

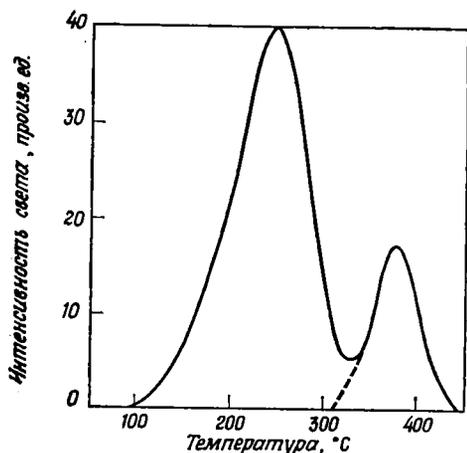
Термолюминесценция измеряется путем записи кривых высвечивания. Материал перед исследованием нагревается с постоянной скоростью, и излучаемый свет преобразуется фотоумножителем в электрический сигнал, который записывается самописцем.

В данных исследованиях для детектирования термолюминесценции использовался фотоумножитель «Dumont 6292». Самописец, использованный для записи температуры печки и выходной мощности фотоумножителя, относился к типу «153 Electronic Duplex». Прибор постоянно измерял и записывал два независимых параметра одновременно на той же самой диаграмме.

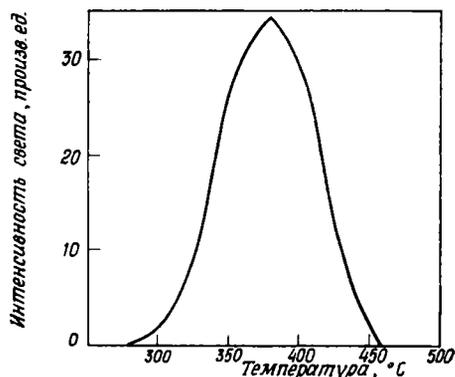
Калибровка дозы

После того как была снята естественная термолюминесценция образцов дымчатого кварца, т. е. после того как образцы были термически обесцвечены, они искусственно облучались γ -лучами от источника ^{60}Co и измерялась индуцированная термолюминесценция. На фиг. 3 и 4 приведены кривые высвечивания образца дымчатого кварца и искусственно облученного образца. Для облучения использовались только высвеченные образцы, чтобы избежать возможных ошибок, связанных с геометрическими размерами образцов и содержанием примесей в кристаллах дымчатого кварца. Предварительные эксперименты показали, что различные термически высвеченные образцы, облученные после повторного термического обесцвечивания, обнаруживают практически одинаковую интенсивность термолюминесценции при тех же самых дозах облучения. Была подсчитана площадь, ограниченная кривой высвечивания, являющейся мерой интенсивности термолюминесценции, для различных доз облучения и построена типичная калибровочная кривая. На кривых высвечивания для образцов дымчатого кварца видно, что пик термолюминесценции наблюдается только при температуре 370°C (фиг. 3). У искусственно облученных образцов наблюдается дополнительный пик при температуре 245°C . Эксперименты, выполненные в лаборатории,

показали, что на площадь второго пика при 370°C термическое высвечивание не оказывает заметного влияния, даже если кристаллы кварца нагреваются до температуры, при которой первый пик при 245°C исчезает вследствие термического высвечивания. Следовательно, при построении калибровочной

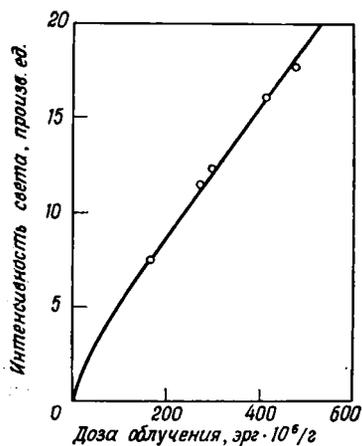


Ф и г. 3. Кривая высвечивания дымчатого кварца после облучения γ -лучами. На кривой видны два пика: при 245°C и при 370°C .



Ф и г. 4. Кривая высвечивания природного дымчатого кварца с единственным пиком при 370°C .

кривой должна учитываться только площадь под кривой высвечивания, ограниченная высокотемпературным пиком [18]. Полученная калибровочная кривая приведена на фиг. 5. Предполагается, что сходные типы облучения



Ф и г. 5. График, связывающий дозу γ -облучения и интенсивность термолюминесценции, индуцированной в дымчатом кварце.

дают одинаковые результаты. γ -Лучи от источника ^{60}Co , использованного в лаборатории для облучения, имели энергии того же порядка, что и γ -лучи, принимаемые во внимание при рассмотрении эффектов, происходящих в естественных условиях.

Радиометрический анализ

Радиометрический анализ для определения содержания урана в типичных радиоактивных образцах был осуществлен по методу, предложенному Эйчольцем и др. [5], а также Шашкиным и Шумилиным [14], и основывался на одновременных измерениях β - и γ -активности. Изучался также спектр

γ -лучей радиоактивных полевых образцов и было установлено, что образцы содержат пренебрежимо малые количества тория. В данном случае радиометрический анализ радиоактивных образцов показывает, что содержания урана в них, выраженные в единицах γ -эквивалента, меньше (примерно на 5—15%), чем действительные содержания урана, измеренные β — γ -методом. Это указывает на то, что элементы группы радия частично выщелочены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подставляя экспериментальные значения различных членов в уравнение возраста, т. е. уравнение (20), получим значение возраста минерализации. Среднее значение возраста радиоактивной минерализации, оцененное этим методом, равно 940 ± 160 млн. лет.

Геологические исследования подтверждают вывод, что радиоактивная минерализация в этом районе относится к докембрийскому возрасту [3, 7, 10, 11, 12].

Возможные ошибки в определении возраста с помощью термолюминесценции рассматривались несколькими авторами [18, 20]. В данном исследовании с самого начала было сделано предположение о равновесии между урановой и радиевой группами, и доза γ -облучения, полученного кристаллом кварца, выражалась через содержание урана в радиоактивном образце. При этом предполагалось, что содержание урана в радиоактивных образцах не изменялось под действием выщелачивания. В вычислениях принималось во внимание изменение содержания урана благодаря его естественному распаду. Однако измерения радиоактивных образцов показали, что элементы группы радия в урановом ряду частично выщелочены. Так как основной вклад в γ -активность радиоактивных образцов обусловлен ^{214}Bi , может оказаться, что в полевых условиях Бхалки Bi действует слабее, чем это предполагалось при выводе соответствующих уравнений. Поскольку трудно учесть эффекты выщелачивания в математических выкладках, результаты, полученные в данных исследованиях, дают нижний предел возраста.

Очевидная аналогия между дымчатым кварцем и окраской, индуцируемой γ -лучами в обесцвеченном дымчатом кварце, была замечена еще в 1906 г. [2]. Экспериментальные исследования многочисленных авторов [1, 6, 8, 9, 13] установили, что наиболее вероятной примесью, ответственной за видимую окраску дымчатого кварца, является ^{27}Al . В данных исследованиях предполагалось, что в образцах дымчатого кварца нет никаких радиоактивных примесей. Вполне вероятно, что содержания урана или тория порядка 10^{-7} могли остаться необнаруженными даже при самых тщательных автордиографических измерениях или наблюдениях треков деления. Следовательно, если кристаллы дымчатого кварца содержат незначительные количества радиоактивных примесей, оценки, полученные в данных исследованиях, будут превышать действительный возраст.

Несмотря на эти возможные ошибки, применяя изложенный метод к большому количеству разумно подобранных образцов, можно получить весьма ценную геохронологическую информацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arnold G. W., Jr., J. Phys. Chem. Solids, 13, 306—320, 1960.
2. Berthelot M., Cr. heb. Séanc. Acad. Sci., Paris, 143, 477, 1906.
3. Bholá K. L., Udas G. R., Mehta N. R., Sahasrabudhe G. H., Uranium ore deposits of Jadugoda, Bihar State, Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 704, 1958.
4. Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F., Science, N.Y., 117, 343, 1953.
5. Eichholz G. G., Hilborn J. N., McMahon C., Can. J. Phys., 31, 613, 1953.
6. Frondel C., Hurlbut C. S. Jr., J. Chem. Phys., 23, 1215, 1955.

7. Gangadharan E. V., Kameswara Rao K., Aswathanarayana U., *Econ. Geol.*, 58, 506, 1963.
8. Griffiths H. J. E., Owen J., Ward I. M., *Magnetic resonance in irradiated diamond and quartz*, Rept. Bristol Conf. on Defects in Crystalline Solids, 81, Physical Society, London, 1955.
9. Johnson F. B., Pease R. J., *Phil. Mag.*, 45, 651, 1954.
10. Kaul I. K., *Thermoluminescence of smoky quartz and its application to geochronology*, Ph. D. thesis, Indian Institute of Technology, Kharagpur, 1963.
11. Kaul I. K., *Econ. Geol.*, 60, 1726, 1965.
12. Kaul I. K., Bhattacharya P. K., Tolpadi S., *J. Geophys. Res.*, 71, 1275, 1966.
13. O'Brien M. C. M., Pryce H. H. L., *Paramagnetic resonance in irradiated diamond and quartz*, Rept. Bristol Conf. on Defects in Crystalline Solids, 88, Physical Society, London, 1955.
14. Пашкин В. Л., Шумилин И. П., *Атомн. энерг.*, 58, 103, 1957.
15. U. S. Atomic Energy Commission, *Reactor Handbook*, Rept. AEC-D-3645, I, 641, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1955.
16. U. S. Atomic Energy Commission, *Geology and Mineralogy*, tr-3738, Book 1, 48.
17. Zeller E. J., *Thermoluminescence of carbonate sediments*, In *Nuclear Geology*, Henry Faul, ed., 180, John Wiley, New York, 1954.
18. Zeller E. J., Ronca L. B., *New developments in the thermoluminescence method of age dating*, In *Radioactive Dating*, 73, Proc. Int. At. Energy Agency Symp., Athens, 1962.
19. Zeller E. J., Wray J., Daniels F., *J. Chem. Phys.*, 23, 2187, 1955.
20. Zeller E. J., Wray J., Daniels F., *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 41, 121, 1957.

Факторы, влияющие на определение возраста минералов по термолюминесценции¹

Дж. Кауфхольд, У. Герр

Известно, что с помощью термолюминесценции (ТЛ) можно определять возраст минералов [9, 14, 15, 21, 22, 23], керамик [1, 2, 7, 8, 17], ископаемых раковин [12], метеоритов [6, 11, 16] и лавы [18].

Первые эксперименты были осуществлены Даниэлсом [19] и Целлером и др. [22] на известняках, фторидах, а позднее на более устойчивом минерале кварце. При этом предполагалось, что термолюминесценция является мерой общего числа радиационных нарушений. Тщательные исследования, проведенные несколько лет назад [23], показали, что основные предположения, использованные при определении возраста, верны, но в сам метод изучения могут вкратиться серьезные ошибки. Насколько нам известно, только Каул [14, 15] попытался применить метод ТЛ для определения абсолютного возраста дымчатого кварца.

Определение возраста с помощью ТЛ обычно включает три последовательных этапа:

1. Измерение кривой естественной ТЛ.
2. Измерение кривой ТЛ, вызванной искусственным облучением; это дает возможность получить абсолютные значения параметров и связать дозу облучения с интенсивностью ТЛ.
3. Определение содержания урана, тория и калия. Зная дозу облучения (в рад/год), полученную образцом от находящихся в нем радиоактивных элементов, можно вычислить возраст. В принципе этот метод определения возраста относится к категории методов, основанных на изучении радиоактивности. Сам минерал действует как прибор для обнаружения радиоактивности, способный накопить за долгие геологические периоды сведения о многочисленных актах распада. Снимая кривую высвечивания, мы выявляем накопленную информацию и можно ожидать (при условии, что прошел довольно длительный геологический период), что радиоактивные элементы в кристалле дадут заметный (статистический), вполне определенный вклад. Однако изменения в свойствах ТЛ, которые могут зависеть от условий роста, создают трудности в применении метода к минералам, даже если последние идентичны химическим соединениям.

Для определения возраста, следовательно, необходимо рассмотреть некоторые факторы, влияющие на выход ТЛ:

1. Отжиг электронных ловушек на первых стадиях нагревания и возможность образования ловушек во время искусственного облучения.
2. Изменения в спектральном распределении излучаемого света.
3. Степень заполнения электронных ловушек.
4. Уменьшение выхода светового излучения в результате механического растирания.

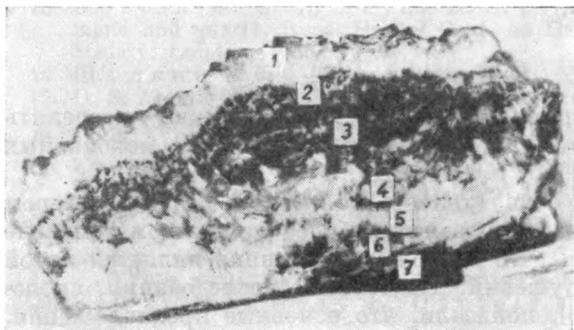
¹ J. Kaufhold, W. Herr, Factors influencing dating CaF₂-minerals by thermoluminescence, «Thermoluminescence of geological materials», Acad. Press, London, New York, 1968.

5. Локальные изменения в содержаниях U и Th; неопределенность в отношении их однородного распределения в материале.

6. Высвечивание в течение геологического промежутка времени при постоянной температуре.

7. Высвечивание при возможных изменениях температуры за геологический промежуток времени.

Мы полагаем, что для выяснения влияния этих факторов очень полезными будут исследования агрегата кристаллов CaF_2 с явно выделенными



Фиг. 1. Агрегат кристаллов CaF_2 (около 3 кг) с семью зонами роста из шахты «Хайзер-Штайн», Наббург, Бавария, ФРГ.

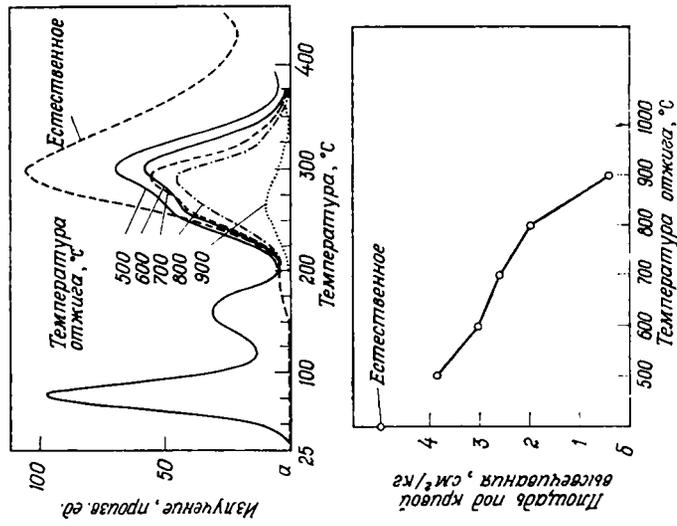
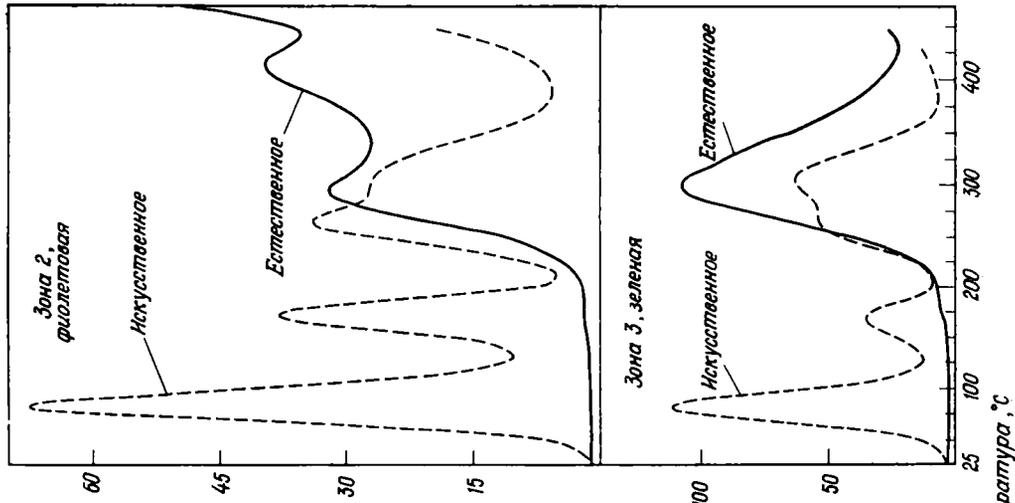
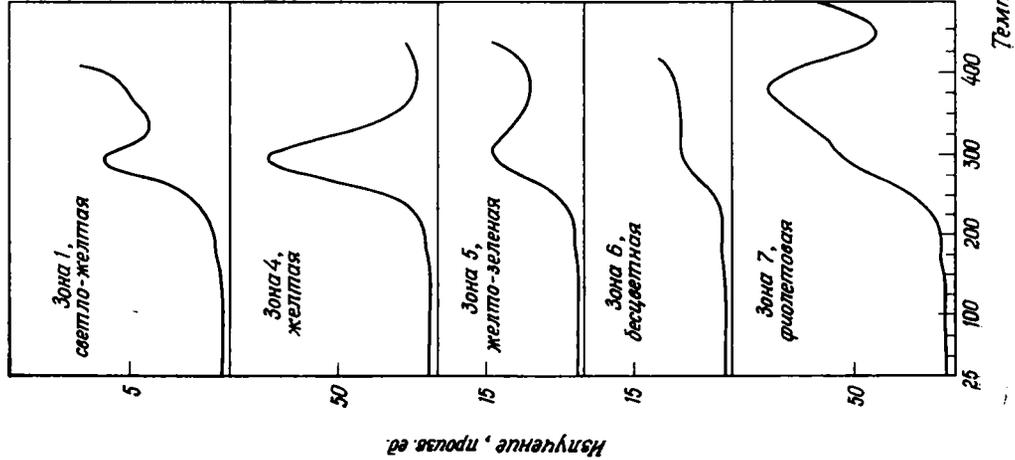
семью зонами различной окраски (фиг. 1). Возраст этих зон должен быть одного и того же порядка величины, если предположить, что время гидротермального процесса мало по сравнению с геологическим возрастом.

КРИВЫЕ ЕСТЕСТВЕННОЙ И ИСКУССТВЕННОЙ ТЛ. ОТЖИГ

Кривые высвечивания, полученные для отдельных зон, представлены на фиг. 2. На графиках для зон 2 и 3 приведены также кривые искусственной ТЛ, полученной после десятиминутного теплового отжига при 500°C и последующего рентгеновского облучения. Сопоставление доказывает, что определения возраста, проведенные таким способом, весьма спорны, поскольку кривые естественной и искусственной ТЛ совершенно различны. Причина этого расхождения, очевидно, — отжиг электронных ловушек во время первого нагревания, что подтверждается фиг. 3, а. При этих измерениях различные образцы облучались рентгеновскими лучами (150 кэ , $4,2 \cdot 10^4\text{ рад}$) после прогревания в течение 10 мин при температурах $500\text{—}900^\circ\text{C}$. Уменьшение интенсивности ТЛ с повышением температуры отжига показано на фиг. 3, б. Нелинейность уменьшения ТЛ свидетельствует о различиях в скоростях отжига для двух перекрывающихся пиков при 265 и 300°C . В той температурной области, в которую попадают пики высвечивания, обычно используемые для определения возраста, образованием ловушек, индуцируемых излучением, все же можно пренебречь, по крайней мере до нашей максимальной дозы $4,2 \cdot 10^4\text{ рад}$. Это не относится к пикам при 80 и 160°C , поскольку даже после тепловой обработки при температурах вплоть до 700°C их интенсивность не меняется.

[ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗЛУЧАЕМОГО СВЕТА

Форма кривой высвечивания определяется тремя главными переменными: температурой (T), длиной волны (λ) и интенсивностью света (I). Информация, полученная с помощью фотоумножителя, содержит эти параметры в интегральной форме в соответствии с его чувствительностью и спектральными характеристиками. Изменения формы кривой высвечивания после



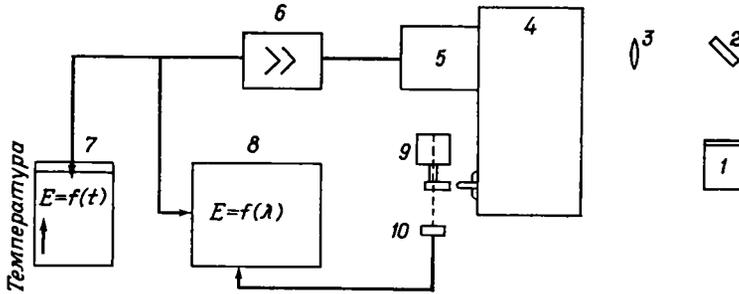
Ф и г. 3. Уменьшение искусственной ТЛ с увеличением температуры отжига. Время отжига 10 мин, доза облучения $4,2 \cdot 10^4$ рад; а — форма кривой высвечивания после отжига; б — уменьшение площади под пиком высвечивания как функция температуры отжига.

Ф и г. 2. Кривые высвечивания для кристаллов CaF_2 из различных зон. Слева — кривые естественной термолюминесценции. Справа — кривые естественной и искусственной термолюминесценции; искусственная получается после нагревания (до 500°C) и рентгеновского облучения при комнатной температуре ($4,2 \cdot 10^4$ рад).

первого этапа нагревания могут, следовательно, быть обусловлены изменениями в спектральном распределении излучаемого света. По этой причине мы исследуем возможные изменения в спектре ТЛ-излучения.

Экспериментальная техника

Наша установка изображена на фиг. 4. ТЛ-излучение направлялось через систему зеркал и линз на входную щель монохроматора. С помощью электромотора осуществлялось периодическое прохождение данной области

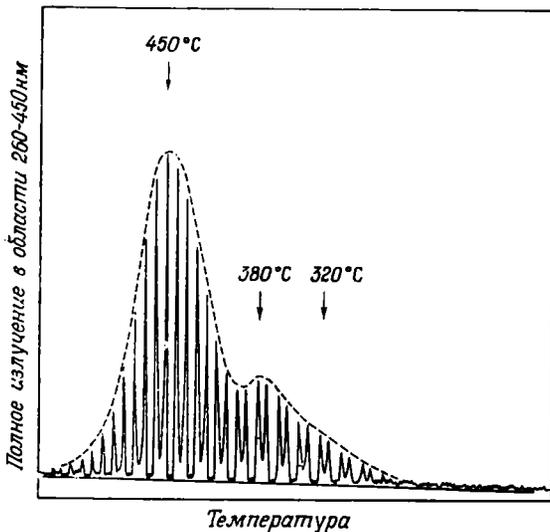


Ф и г. 4. Аппаратура для измерения спектрального распределения ТЛ.

1 — печка; 2 — зеркало; 3 — линзы; 4 — монохроматор; 5 — умножитель; 6 — импульсный усилитель; 7 — самописец, $TЛ = f(t)$; 8 — двухкоординатный самописец, $TЛ = f(λ)$; 9 — мотор; 10 — потенциометр (сигнал подается на ось X двухкоординатного самописца).

спектра. Задающие импульсы от этого же электромотора поступали на вход X двухкоординатного самописца, что позволяло регистрировать длину волны. Чтобы добиться лучшей дисперсии монохроматора, измерения в спектральных

областях 250—450 нм и 450—700 нм проводились независимо (при этом кварцевая призма заменялась стеклянной). Ток, усиленный импульсным усилителем, подавался на вход Y того же самого самописца. Таким образом, кривая высвечивания могла анализироваться в нескольких областях при условии, что скорость нагревания образца по сравнению со скоростью регистрации была

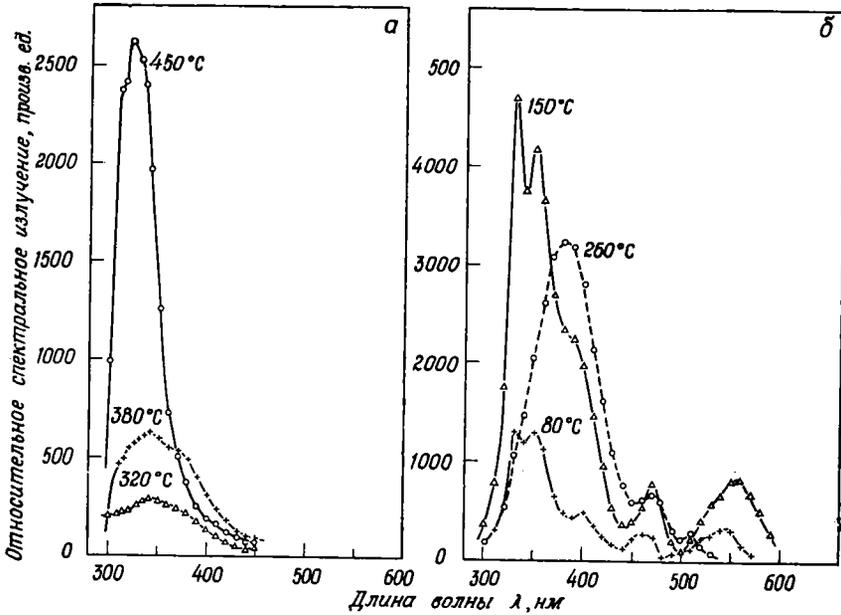


Ф и г. 5. Кривая высвечивания в области 260—450 нм, полученная методом счета импульсов.

Обгибающая кривая построена позднее.

не очень высока. Последний фактор — ограничивающий, влияет на степень спектрального разрешения. Мы применяли скорость регистрации единичного спектра, равную 15 сек, и скорость нагревания 20°C/мин . При значениях полуширины порядка 20°C оказалось возможным записывать четыре отдельных спектра для одного максимума кривой высвечивания. Привязка спектра к соответствующим температурным интервалам осуществлялась с помощью второго самописца, который записывал время, пропорцио-

нальной температуре, и также питался током, отводимым от усилителя тока. Регистрация излучения осуществлялась методом счета импульсов (фиг. 5),

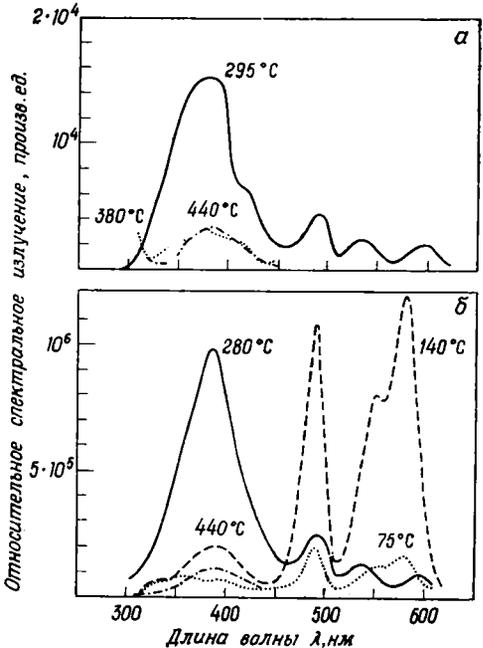


Ф и г. 6. Типичные спектры фиолетовых кристаллов CaF_2 .

а — спектральное распределение естественной ТЛ при первом нагревании; б — спектральное распределение искусственной ТЛ (доза γ -облучения 10^5 рад).

а огибающая кривая, построенная позднее, соответствовала кривой высвечивания в рассматриваемой области длин волн. Несколько спектров ТЛ, полученных с помощью этой установки, приведено на фиг. 6 и 7.

На фиг. 6, а и б представлены типичные спектры естественной и искусственной ТЛ в фиолетовых кристаллах CaF_2 . Было изучено несколько таких образцов из различных месторождений [13]. Эмиссионные спектры их практически идентичны спектрам кристаллов из зоны № 7. Поскольку положение полос определяется центрами активации, мы должны заключить, что электронно-рекомбинационные процессы после тепловой обработки происходят без участия первоначальных центров активации. Главная полоса спектра



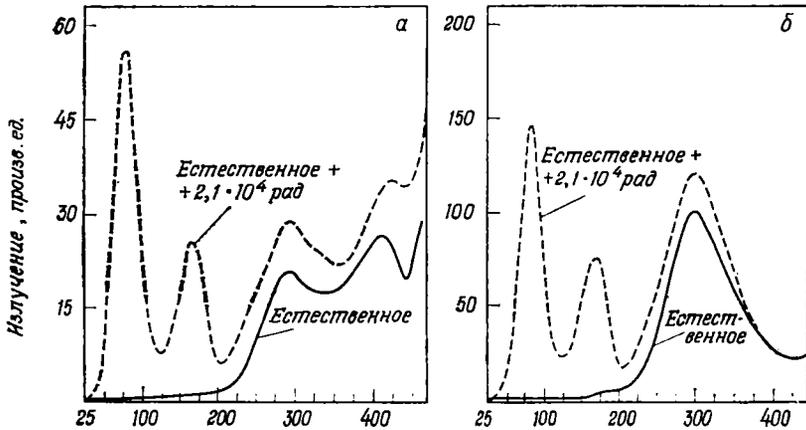
Ф и г. 7. Типичные спектры желтых кристаллов.

а — спектральное распределение излученного света при первом нагревании; б — спектральное распределение искусственной ТЛ (доза γ -облучения 10^5 рад).

естественной ТЛ находится при 320 нм, в то время как относительно небольшая часть света излучается в видимой области. В спектре искусственной ТЛ

главная полоса наблюдается при 380 нм, т. е. она сдвинута примерно на 50 нм в видимую область (фиг. 6, б). Примечательно, что только пики высвечивания при 80 и 150° С имеют достаточную интенсивность в ультрафиолетовой области.

В противоположность этому мы нашли, что у зеленых и желтых образцов CaF_2 практически нет никакой разницы между спектрами естественного и искусственного излучения (фиг. 7, а и б). Однако главные полосы этих спектров при 280° С похожи на полосы, которые дают наши фиолетовые



Фиг. 8. Кривые высвечивания естественной и «естественной + искусственной» ТЛ-а — кристаллы из зоны 2; б — кристаллы из зоны 3.

образцы CaF_2 при 260° С после искусственного облучения (фиг. 6, б). У кристаллов из зон № 1, 3, 4 и 5 наблюдаются сравнимые спектральные распределения. Можно заметить, что свет, излучаемый образцами зоны № 2, объединяет два спектральных типа, описанных выше.

Чтобы преодолеть трудности, связанные с определением дозы естественного облучения, мы подвергали образцы CaF_2 до тепловой обработки дополнительному искусственному облучению. При использовании этого метода кривая высвечивания не меняется (фиг. 8), и было установлено, что относительный спектр излучения остается также неизменным. Применяя этот метод, следует обратить внимание на то, что в естественных условиях новые электронные ловушки не образуются. Следовательно, можно предположить, что электронные ловушки возникли в процессе кристаллизации. Поэтому их число должно быть ограничено, а определение возраста с помощью ТЛ возможно только в том случае, если степень заселенности их еще не достигла области насыщения.

СТЕПЕНЬ ЗАСЕЛЕННОСТИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШЕК

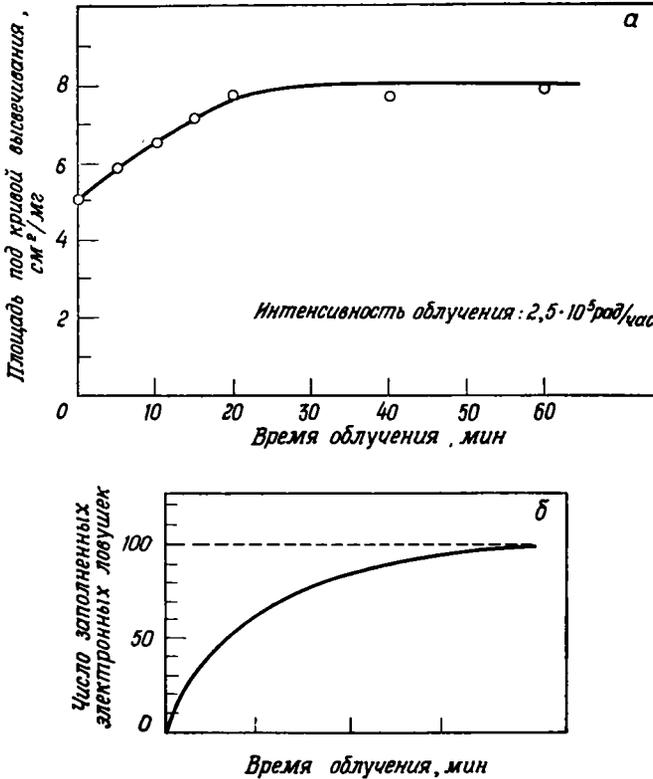
Хорошо известно, что возрастание интенсивности ТЛ с увеличением дозы облучения следует закону: $1 - e^{-x}$. Начальная часть этой кривой в первом приближении может рассматриваться как прямая линия. Для лучшего выполнения этого условия необходимо, чтобы в среднем на каждый квант приходилось одно и то же число электронов.

На фиг. 9, а показано возрастание интенсивности ТЛ для образца из зоны № 2. В противоположность теоретической кривой, представленной на фиг. 9, б, возрастание ТЛ даже при относительно высоких дозах облучения остается линейным (сверхлинейным). Следовательно, в этой области кривой

можно использовать первое приближение для вычисления возраста, которое сводится к следующему уравнению:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha J (N - n) - n\gamma_f,$$

где J — интенсивность облучения, N — число ловушек, n — число занятых ловушек, α — постоянная (часть энергии, которая излучается в виде света), γ_f — постоянная (затухание).



Ф и г. 9. Возрастание ТЛ.

а — измеренная кривая насыщения (зона 3); б — теоретическая кривая насыщения.

При $Jt = D$ (D — доза облучения) получаем

$$n = \frac{N}{1 + \frac{\gamma_f}{\alpha J}} \left(1 - \exp - \left(1 + \frac{\gamma_f}{\alpha J} \right) \right)$$

при $\frac{\gamma_f}{\alpha J} \approx 1$. Если же $\gamma_f \ll \alpha J$, что соответствует пренебрежимо малому затуханию, то

$$n = N (1 - \exp - \alpha D).$$

При F_N (площадь под кривой высвечивания естественной ТЛ) $\sim n_N$; F_{N+A} (площадь под кривой высвечивания естественной + искусственной ТЛ) $\sim n_{N+A}$; $J_N t_N$ равно дозе естественного облучения; $J_A t_A$ равно дозе искусственного облучения

$$\frac{F_{N+A}}{F_N} = \frac{N (1 - \exp - \alpha (J_N t_N + J_A t_A))}{N (1 - \exp - \alpha (J_N t_N))},$$

а в приближении

$$e^{-x} = 1 - x$$

имеем

$$\frac{F_{N+A}}{F_N} = \frac{J_N t_N + J_A t_A}{J_N t_N}.$$

В окончательном виде получаем следующее выражение для определения возраста образца:

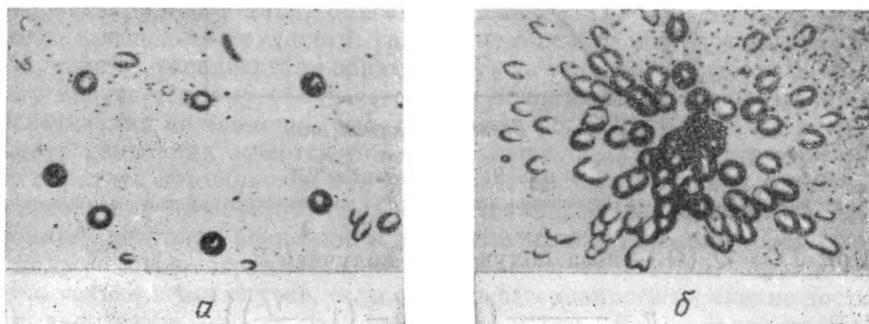
$$t_N = \frac{J_A t_A}{J_N \left(\frac{F_{N+A}}{F_N} - 1 \right)}.$$

УМЕНЬШЕНИЕ СВЕТОВОГО ВЫХОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАСТИРАНИЯ

Этот эффект был ранее исследован Тонгиорги и др. [5]. Это явление мы изучали лишь в той степени, в какой оно непосредственно связано с проблемой определения возраста. Мы подвергали ряд образцов CaF_2 дополнительному облучению, а затем растирали их. Площадь под кривой, ограничивающей максимальный пик, от этих образцов сравнивалась с такой же площадью от тех образцов, которые сначала растирались, а затем облучались γ -лучами. Мы нашли, что максимальная разница здесь составляла $\pm 5\%$, т. е. практически никаких изменений не происходило. Важно, однако, подчеркнуть, что нами использовалась фракция, прошедшая через относительно тонкие сита, а размер зерен составлял не менее 100 мк.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ U И Th

Для этой цели мы применили метод треков деления, недавно разработанный Флейшером, Прайсом и Уолкером [3]. Как это хорошо установлено, спонтанное деление ^{238}U в стеклах и кристаллах дает треки, которые можно



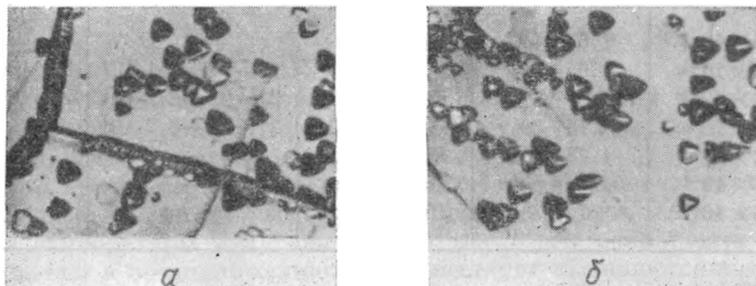
Ф и г. 10. Определение содержания урана путем подсчета треков деления.

Растиранные образцы CaF_2 напылены на стеклянные пластинки и облучены нейтронами ($10^{11} \text{ н. см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $t = 30 \text{ мин}$), затем протравлены HF в течение 18 сек при 25°C . а — однородное распределение треков; б — неоднородное распределение треков.

сделать видимыми в обычном микроскопе в результате протравливания кислотой (фиг. 10). Такой же процесс деления может быть вызван в реакторе нейтронами от деления атомов ^{235}U . Если известна доза полученных нейтронов, содержание урана может быть легко вычислено путем подсчета имеющихся треков. Таким образом с помощью этих двух цифр, зная константу спонтанного распада, можно легко вычислить возраст.

К сожалению, этот метод, как мы нашли, неприменим к кристаллам CaF_2 . Проведя множество безуспешных экспериментов, мы пришли к выво-

ду, что в данном случае необычны свойства решетки CaF_2 . На фиг. 11 показана типичная картина травления кристаллов флюорита. С правой стороны фигуры видны углубления, получаемые на облученных нейтронами монокристаллах CaF_2 , активированных ураном; с левой стороны — углубления на необлученных монокристаллах CaF_2 , не содержащих урана.



Ф и г. 11. Следы травления на CaF_2 .

a — необлученный монокристалл; *б* — монокристалл, активированный ураном, облученный тепловыми нейтронами (10^{11} $n/\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; $t = 30$ мин). Оба образца протравлены 10%-ным раствором NH_4Cl при 100°C в течение 15 мин.

Сопоставляя картины для двух образцов, мы не нашли никакой разницы в числе и форме следов травления. Эти следы, очевидно, связаны с обычными решеточными дефектами, и поэтому в данном случае метод оказался неприемлемым в качестве независимого способа определения возраста.

Анализы на уран

Метод треков деления имеет перед другими то преимущество, что он очень чувствителен к содержаниям U и Th [4]. В дополнение к нашим исследованиям мы получили истинную картину распределения U и Th. С этой целью растертые образцы CaF_2 напылялись на прозрачную стеклянную пластинку в микроскопе и облучались нейтронами. На фиг. 10 показаны результаты таких экспериментов. Мы нашли, что уран распределяется во всех зонах чрезвычайно однородно, в противоположность фиолетовому образцу CaF_2 (из другого источника) с локальными концентрациями урана (фиг. 10, б). Предположение об однородности здесь, очевидно, не выполняется, и это может проявиться в некотором уменьшении ТЛ вследствие переноса в «горячих точках».

Чтобы стандартизировать определение содержаний урана путем подсчета треков, мы приготовили натриевый силикат, активированный азотнокислым уранилом. На фиг. 12 приведена калибровочная кривая. Точность определения составляла здесь $3 \cdot 10^{-8}$ г/г, при этом ограничителем служило содержание урана в стеклянных пластинках, применявшихся в качестве детектора. Этим же самым методом можно обнаружить следы тория; конечно, в этом случае надо облучать образцы быстрыми нейтронами.

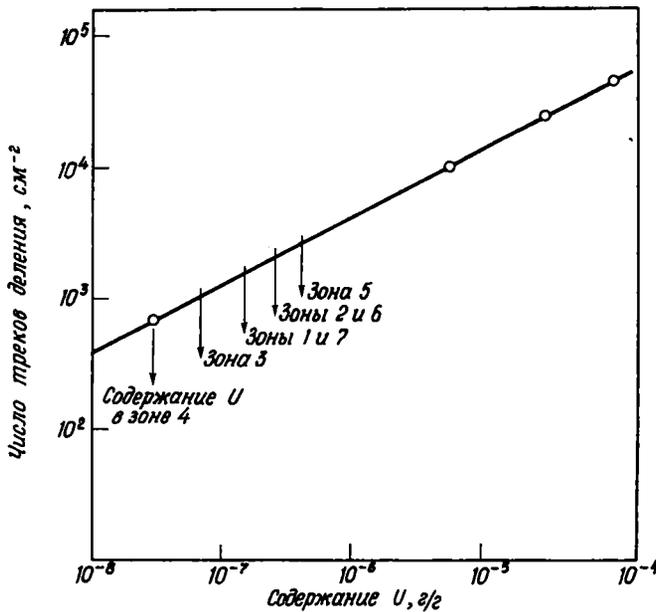
Используя полимерные пленки или другие органические материалы (вместо стекла), в которых также можно сделать треки деления видимыми, можно повысить чувствительность до 10^{-10} г/г.

Концентрации урана, измеренные в семи зонах, приведены в табл. 1. По этим значениям мы определили возраст минералов (последняя колонка). Поскольку для зон 1, 5, 6 и 7 ТЛ уже достигла насыщения, нам удастся вычислить возраст только для зон 2, 3 и 4. Примечательно, что зоне 4 соответствует относительно высокий возраст, порядка 10^7 лет, по сравнению с 10^5 лет для зон 2 и 3. Одна из причин этого может быть связана с неожиданным

Таблица 1

Зона	Содержание U, 10^{-6}	F_N , площадь под кривой вы- свечивания есте- ственной ТЛ, $см^2/мг$	F_{N+A} , площадь под кривой вы- свечивания ис- кусственной ТЛ, $см^2/мг$	Доза искусст- венного облуче- ния $J_A t_A$ (ин- тенсивность $2,5 \cdot 10^5$ рад/час), рад	Вычисленный возраст (без учета затухания), лет
1	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,85 \pm 4\%$	Насыщение		
2	$2,6 \times 10^{-1}$	$4,65 \pm 5\%$	7,27—8,08	$8,2 \cdot 10^3$ — $2,1 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$ — $3,2 \cdot 10^5$
3	$7,0 \times 10^{-2}$	$4,99 \pm 5\%$	5,87—7,73	$2,1 \cdot 10^4$ — $8,2 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^5$ — $6,2 \cdot 10^5$
4	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,18 \pm 3\%$	3,84—5,12	$2,1 \cdot 10^4$ — $6,2 \cdot 10^4$	10^7
5	$4,2 \times 10^{-1}$	$1,78 \pm 2\%$	Насыщение	—	—
6	$2,6 \times 10^{-1}$	$1,40 \pm 5\%$	Насыщение	—	—
7	$1,5 \times 10^{-1}$	$9,74 \pm 3\%$	Насыщение	—	—

но низким содержанием урана в зоне 4, которое не отражает истинной картины действительной дозы облучения, полученной зоной 4. Вполне вероятно, что небольшая доля «внешнего» облучения (от радиоактивного окружения)



Ф и г. 12. Калибровочная линия. Определение содержаний урана путем подсчета треков деления.

Поток нейтронов = 10^{11} н/см²·сек; $t = 30$ мин.

должна была обусловить возрастание ТЛ. Этим неизвестным фактором нельзя пренебрегать, но его очень трудно учесть. Мы попытались, используя исключительную чувствительность ТЛ, измерить γ -фон на месторождении, где был найден CaF_2 . Однако к настоящему времени нужной информации мы не получили.

Во всех определениях возраста по ТЛ (табл. 1) мы не учитывали затухания. В принципе необходимо провести различие между двумя компонентами.

Нормальное статистическое затухание

Оно входило в исходные уравнения в виде фактора γ_f . Величина статистической дезактивации ловушек индивидуальна и зависит от самого материала. Степень ее может быть определена экспериментально. Кроме того, нужно учесть аномальное затухание.

Аномальное затухание

Оно может быть обусловлено совершенно не известными, но вполне вероятными вариациями в геологической температуре. Такую же неопределенность могут вносить изменения в давлениях.

Разумно предположить, что время образования минерального агрегата CaF_2 мало по сравнению с его геологическим возрастом. Тогда возможные изменения температуры будут влиять на все 7 зон одинаковым образом. Мы склоняемся к предположению, что существует квазипостоянный фактор затухания по крайней мере для тех зон, у которых максимумы термовысвечивания приходятся на один и тот же температурный интервал. Последнее выполняется, как это можно видеть на графиках фиг. 2, для зон 1—4. Если это верно, то для зон 2 и 3 возраст должен быть почти одинаковым.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены факторы, затрудняющие определение возраста по измерениям ТЛ. Показано, что можно добиться существенных упрощений, если при нормальных условиях подвергать образцы дополнительному γ -облучению без какой-либо последующей тепловой обработки. Этот способ дает возможность сопоставлять интенсивности естественной и искусственной ТЛ. При такой методике вносится гораздо меньшая систематическая ошибка, чем при обычной процедуре, когда априори добиваются высвечивания естественной термолюминесценции (нагреванием, действием ультрафиолетового света или другим способом). Это особенно важно, если «обработка» связана с преобразованием кривой высвечивания, поскольку в этом случае изменениям могут подвергнуться центры активации.

Мы продемонстрировали это на фиолетовых образцах CaF_2 , у которых наблюдались значительные изменения в спектральном распределении излучаемого света. Не беремся утверждать, что для зон 2 и 3 нам удалось определить абсолютный возраст, однако исследования на керамиках, черепках посуды и т. д. показали, что между интенсивностью ТЛ и известным возрастом образцов существует довольно хорошая пропорциональность.

Нашей целью было установить, если это возможно, аналогичную зависимость на образцах минерала CaF_2 . Сложность проблемы показывает, что необходимо принимать во внимание осложняющие факторы и более эффективно их учитывать. Поэтому необходимо сопоставлять результаты определения возраста по ТЛ с данными, полученными общепринятыми методами определения возраста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aitken M. J., Tite M. S., Reid J., *Archeometry*, 6, 1, 1963; *Nature, Lond.*, 202, 1032, 1964.
2. Aitken M. J., *Sci. J.*, 1, 32, 1965.
3. Fleischer R. L., Naser C. W., Price P. B., Walker R. M., *Science, N.Y.*, 148, 629, 1965.
4. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M., *General Electric Research Report № 65-RL-3878M*, Feb. 1965.
5. Fornasa Rinaldi G., Tongiorgi E., *The influence of grinding on the thermoluminescence glow-curves of limestones*, Summer course on Nuclear Geology, Varenna, Laboratorio de Geologia Nucleare, Pisa, 254, 1960.

6. Grögler N., Houtermans F. G., Stauffer H., Proc. 2nd UN-Conference, Geneva, 21, 226, 1958.
7. Hall E. T., Sci. News Lett., 79, 148, 1959; Archaeology, 13, 147, 1960.
8. Han M. C., Ralph E. K., Nature, Lond., 210, 245, 1966.
9. Houtermans F. G., Jäger E., Schön M., Stauffer H., Ann. Phys., 20, 283, 1957.
10. Houtermans F. G., Thermoluminescence glow-curves, Summer Course on Nuclear Geology, Varenna, Laboratorio de Geologia Nucleare, Pisa, 233, 1960.
11. Houtermans F. G., Technical Report AF EOAR Grant 1—51, 1962.
12. Johnson N. M., Natural THL-dosimetry of fossil shells, NATO-USAF-Conference Spoleto, 1966.
13. Kaufhold J., Herr W., Radiochim. Acta, 6, 100, 1966.
14. Kaul I. K., Econ. Geol., 60, 1726, 1965.
15. Kaul I. K., Bhattacharya P. K., Tolpadi S., J. geophys. Res., 71, 1275, 1966.
16. Liener A., J. geophys. Res., 71, 3387, 1966.
17. Mazess R. B., Zimmermann D. W., Science, N.Y., 152, 348, 1966.
18. Sabels B. E., Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating, Athens, 87, 1962.
19. Saunders D. F., Daniels F., Boyd C. A., Science, N.Y., 117, 343, 1953.
20. Stauffer H., Neue Tech., 4, 3. REAKTOR-AG Würenlingen, 1959.
21. Zeller E. J., Wray J. L., Daniels F., J. Chem. Phys., 23, 2187, 1955.
22. Zeller E. J., Wray J. L., Daniels F., Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 41, 121, 1957.
23. Zeller E. J., Ronca L. B., Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating, Athens, 73, 1962.

Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов

I. Силикаты железа с известной структурой¹

Г. Бенкрофт, А. Меддок, Р. Барнс

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Мессбауэра после открытия его в 1957 г. [45] нашел широкое применение в химии и физике. Природа и происхождение этого эффекта были детально описаны и рассмотрены в современной литературе [24, 25, 31, 60]. Два мессбауэровских параметра встречаются в последующем изложении — химический сдвиг δ и электрическое квадрупольное расщепление Δ . Химический сдвиг является результатом двух эффектов: электрического монополярного взаимодействия, которое дает вклад в изомерный сдвиг, и зависящего от температуры доплеровского сдвига второго порядка (ДСВП).

К счастью, ДСВП обычно мал, и поэтому естественно предположить, что он постоянен для всех изученных минералов.

В применении этого эффекта к минералогическим проблемам при изучении железосодержащих минералов было найдено два его основных приложения [4]. Во-первых, мессбауэровская спектроскопия — наиболее быстрый способ охарактеризовать состояние окисления и координационного числа атомов железа в минералах. Во-вторых, мессбауэровские измерения могут быть использованы для определения катионного упорядочения и установления заселенности отдельных позиций в сложных кристаллохимических структурах [5—7].

Настоящее исследование было предпринято с целью изучения изменений химического сдвига и квадрупольного расщепления с изменением электронной конфигурации, состояния окисления и координационной симметрии железа в различных силикатных фазах. Очевидно, можно будет установить более строгую корреляцию с кристаллической структурой, чем полагали ранее. Статья состоит из двух частей. В первой описываются мессбауэровские исследования минералов с известной кристаллической структурой. Полученные результаты легли в основу опорных данных для железа в различных координациях в структурах и состояниях окисления. В следующей работе [64] будут описаны мессбауэровские измерения на силикатах со сложной неизвестной кристаллической структурой.

Первые мессбауэровские исследования силикатов были поисковыми. Изученные минералы включали биотит [50], оливин, эпидот, бронзит, авгит, актинолит, ставролит и турмалин неуточненного состава [49]. Эти работы показали, что в мессбауэровских параметрах наблюдаются значительные колебания. Шпренкель-Сегал и Ханна [54] использовали мессбауэровские измерения для идентификации железной фазы и относительного распределения каждого минерала в метеоритах. Обнаруженные силикатные минералы были представлены оливином и ромбическим пироксеном. Данные авторы на основе своих экспериментов на образцах с изменяющимся в небольших пределах составом, а также по диаграммам фазовых равновесий заключили, что мессбауэровские спектры поглощения оливина и ромбического пирок-

¹ G. M. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns, Application of the Mössbauer effect to silicate mineralogy, I, Iron silicates of known crystal structure, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 2219—2246, 1967.

сена не зависят от состава на всем Mg^{2+} — Fe^{2+} -интервале. Гибб и Гринвуд [30] предприняли попытку использовать мессбауэровские измерения для определения состояния окисления железа в двух амфиболах: крокидолите и амозите. Их данные показывают, что железо в одном и том же состоянии окисления и координации дает вклад в два типа мессбауэровских параметров — результатов различных структурных характеристик координационных положений. В последнее время мессбауэровская спектроскопия использовалась для определения упорядочения и установления заселенности позиций в ряду куммингтонит — грюнерит [5] и ромбических пироксенах [6].

Бенкрофт и Барнс показали три преимущества работы с силикатными минералами. Во-первых, кристаллическая структура распространенных порообразующих силикатов известна со средней или высокой степенью точности. Во-вторых, эти минералы составляют набор таких координационных симметрий, многие из которых не известны в неорганической химии искусственных соединений. В-третьих, представляется возможным проводить исследование твердых растворов или явления изоморфного замещения на фазах с широким пределом изменения состава. Эти преимущества положительно характеризуют силикаты как объект для объяснения причин, определяющих мессбауэровские параметры, и, кроме того, получающаяся информация представляет интерес для минералогии.

В следующих Fe^{2+} -силикатах было исследовано железо в различных координациях: ставролит (тетраэдрическая), джиллеспит (плоская квадратная), оливин, ромбический пироксен, моноклинный кальциевый пироксен, актинолит, антофиллит и ряд куммингтонит — грюнерит (октаэдрическая с различными искажениями), а также гранат альмандинового состава (искаженная восьмерная антипризма). Силикаты, содержащие Fe^{3+} , были представлены эпидотом и андрадитом (октаэдрическая с различными искажениями).

ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ

В табл. 1 приведены составы и источники образцов. Составы выражены через процент двух- или трехвалентных катионных положений, занятых Fe^{2+} , Fe^{3+} или другими основными составляющими минерал катионами. В некоторых случаях использовалось содержание окислов в весовых процентах.

Мессбауэровская аппаратура и методика съемки были описаны в [2, 3]. В качестве источника для большинства спектров использовался Co^{57} с активностью 2 *mc* в нержавеющей стали, однако для последних спектров актинолита, антофиллита и ряда ромбических пироксенов применялся 7 *mc* источник Co^{57} в палладию. Источник из нержавеющей стали давал минимальную ширину линии — 0,35 *мм/сек* с поглотителем из нитропруссиды натрия, в то время как палладиевый источник давал линию шириной 0,24 *мм/сек*, увеличивая таким образом разрешение спектра. Все химические сдвиги в этой работе отнесены к величине 0,16 *мм/сек* для нитропруссиды натрия или к 0 *мм/сек* для нержавеющей стали. Все значения положительны. В предыдущих исследованиях силикатов [19, 54] все значения отнесены к химическому сдвигу природного железа, которое имеет небольшой отрицательный сдвиг относительно нержавеющей стали. Таким образом, приводимые здесь химические сдвиги на 0,10—1,12 *мм/сек* выше (более положительны), чем таковые в указанных выше работах. Другие детали эксперимента имеются в предыдущей работе [5].

Для спектров, содержащих перекрывающиеся пики, существен расчет с помощью вычислительной машины не только для установления числа линий в спектре, но и для определения точного значения параметров пика. Например, некоторые спектры (ромбические пироксены и геденбергит)

Состав и источники образцов

Образец	Состав, % (окислы, вес.%)	Ссылка и примечание
Ряд куммингтонита, грюнерита $(\text{Fe, Mg, Mn})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
USNM 118125	35,4Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
Mason A	51,8Fe ²⁺	[43]
Klein 7	63,0Fe ²⁺	[42]
Mueller 2B	85,0Fe ²⁺	[44]
Klein 1	87,5Fe ²⁺	[42]
Mueller 1B	95,3Fe ²⁺	[44]
Klein 4	19,7Fe ²⁺ 23,7Mn ²⁺	[42]
Ряд антофиллита $(\text{Mg, Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
Cambridge 603	23,0Fe ²⁺	Анализ цитируется по [51]
Cambridge 613	31,6Fe ²⁺	[57]
Ряд ромбического пироксена $(\text{Mg, Fe, Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$		
обычный	14,5Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
Howie 3709	23,1Fe ²⁺	[36]
Howie 137/59	43,1Fe ²⁺	[36]
Howie 68671	48,4Fe ²⁺	[36]
Howie 355	72,2Fe ²⁺	[36]
Cuno K-23	85,9Fe ²⁺	Анализ цитируется по [[20], т. 2, стр. 22, табл. 3, № 17
Cambridge 1960533	74,8Fe ²⁺ 9,2Mn ²⁺	Анализ цитируется по [20], т. 2, стр. 22, табл. 3, № 18
Ряд ольвина $(\text{Mg, Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$		
Berkeley UC 12480	12,3Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
Cambridge S 54087	46,6Fe ²⁺	То же
Berkeley UC 12495	60,9Fe ²⁺ 6,55Mn ²⁺	» »
USNM 10927	96,1Fe ²⁺ 3,0Mn ²⁺	» »
Berkeley UC 12511	69,0Fe ²⁺ 26,2Mn ²⁺	» »
Mason B	31,1Fe ²⁺ 66,8Mn ²⁺	» »
Геденбергит $\text{Ca}(\text{Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$		
Mueller 2B 213	25,78FeO 1,53Fe ₂ O ₃ 0,44MnO 1,80MgO 22,0CaO	Аналитик Скун; обычный химический анализ [44]

Продолжение табл. 1

Образец	Состав, % (окислы, вес. %)	Ссылка и примечание
Ряд актинолита $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
Barkeley	15,0Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
UC 14575	1,40Fe ₂ O ₃	
Mueller	47,9 Fe ²⁺	Аналитик Скун [44]
12 BA	1,83Fe ₂ O ₃	
Группа граната, ряд пироп—альмандин $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$		
Mason C	20,0Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
USNM 104490	69,3Fe ²⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
Группа граната, андрадит $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{SiO}_4)_3$		
Cambridge	96,0Fe ³⁺	Аналитик Барнс; электронный микрозонд
Группа эпидота $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{AlOH})(\text{AlO})\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7$		
Berkeley UC 13575	86,4Fe ³⁺	[56]
	85,0Fe ³⁺	Mills (не опубликовано)
Berkeley UC 13611	33,2Fe ³⁺	[56]
	62,5Mn ³⁺	
Группа ставролита		
Pizzo Forno	12,22FeO	[41]
	1,16Fe ₂ O ₃	
Cambridge	11,52FeO	[52]
	2,58Fe ₂ O ₃	

содержали ряд линий, которые визуальнo являлись лоренцевскими и имели достаточно малую полуширину, однако состояли из двух или более тесно перекрывающихся лоренцевских линий.

Зеркальное отображение спектра автоматически записывается на ленту вычислительной машины и разлагается на лоренцевские линии с помощью вычислительной машины «Титан» в Кембридже [53]. Если визуальнo обнаруживается, что спектр содержит только две линии, а разложение на две линии приводит к низкому значению χ^2 (сумма квадратов отклонений от лучшей расчетной формы, полученной из одного счета), спектр разлагается на четыре линии. Если спектр в действительности содержит только две линии, то попытка разложить его на четыре вызовет либо расхождения процесса разложения, либо увеличит χ^2 в 8 раз. Если получается существенное уменьшение χ^2 (более 50), то это доказывает, что спектр состоит из четырех линий. Точно так же, если спектр состоит из четырех линий, попытка разложить его на шесть линий приведет к расхождению процесса разложения или в лучшем случае увеличит χ^2 в восемь раз.

Попытка в этом случае представить спектр, состоящим более чем из четырех линий, дает расхождение процесса разложения.

Для проведения исходного разложения были приняты некоторые ограничения (такие, например, как равенство интенсивностей дублетных пиков). В окончательном виде все спектры были получены с параметрами, изменяющимися независимо.

Для спектра, разложенного на две или четыре линии, статистически приемлемое значение χ^2 должно быть меньше 430 и 440 соответственно. Более высокие значения могут определяться различными причинами. Во-первых, прибор должен работать отлично. Во-вторых, оказывается невозможным разрешить вклад в спектр от атома железа, если он составляет менее 5% суммарной интенсивности спектра. В-третьих, некоторые линии в спектре могут не иметь лоренцевской формы. Основное влияние этого явления на спектр выражается в перекрывании ряда лоренцевских линий, имеющих близкие параметры. Например, внешние две линии в спектре грюнерита обязаны Fe^{2+} в трех положениях. Разрешить эти линии невозможно.

Для всех простых спектров, состоящих из двух линий (эпидот и гранаты), были получены статистически приемлемые значения χ^2 , т. е. аппаратными причинами, вызывающими уменьшение χ^2 , можно пренебречь. Для всех спектров, за исключением ставролита и оливина, было получено значение χ^2 , меньшее 520. Эти несколько завышенные значения являются следствием неразрешенности в ряде спектров линий от Fe^{3+} , а также неразрешения линий в спектрах антофиллита, куммингтонита, грюнерита и актинолита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ. ИНОСИЛИКАТЫ С ОДИНОЧНЫМИ ЦЕПОЧКАМИ

1. Ряд ромбических пироксенов

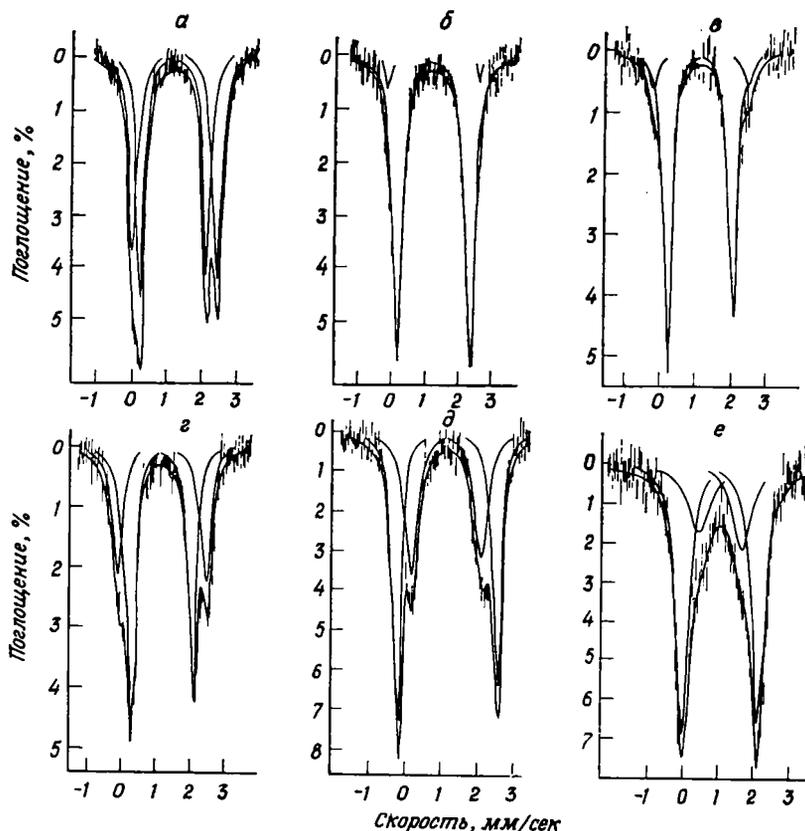
Проведенные ранее мессбауэровские исследования ромбических пироксенов были описаны де Костером [19] и касались бронзита с неуточненным составом, а также Шпренкель-Сегалом и Ханной [54] для состава вплоть до 26,0% FeSiO_3 . В настоящей работе исследования проводились на шести ромбических пироксенах с 14,5—85,9% Fe^{2+} и марганцово-железистом ромбическом пироксене с 74,8% Fe^{2+} и 9,2% Mn^{2+} . Все спектры были получены с источником из нержавеющей стали, повторные спектры для образцов с 85,9% Fe^{2+} и Mn-ромбических пироксенов снимались с Pd-источником.

На фиг. 1, а показан спектр ромбического пироксена. Спектр ромбического пироксена с 23,1% Fe^{2+} [7] состоял из одного дублета, который имел химический сдвиг 1,25 *мм/сек* и квадрупольное расщепление 2,11 *мм/сек*. Эти значения соответствуют данным других исследователей [19, 54]. Однако между составами 23,1 и 43,1% Fe^{2+} второй квадрупольный дублет был разрешен вычислительной машиной, который визуалью разрешается только для концентрации железа 85,9% Fe^{2+} (фиг. 1, а) и Mn-ромбического пироксена. Ширина линий в ромбических пироксенах с Fe^{2+} несколько больше, чем для одиночной линии. Это указывает на незначительное присутствие Fe^{3+} (менее 10% общего количества), которое дает вклад в два внешних пика и не может быть разрешен с помощью вычислительной машины.

В табл. 2 приведены мессбауэровские параметры для спектров ромбических пироксенов. Дубликаты спектров 85,9 Fe^{2+} и Mn-ромбического пироксена свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов. Химический сдвиг для внешних двух пиков слегка уменьшается с увеличением содержания Fe^{2+} , и квадрупольное расщепление заметно уменьшается с увеличением содержания Fe^{2+} . Квадрупольное расщепление внешних двух пиков возрастает с увеличением содержания Fe^{2+} и отчасти Mn^{2+} .

Интенсивности двух внутренних пиков неодинаковы, линия с меньшей скоростью более интенсивна. Эта разница статистически значительна только для 14,5% Fe^{2+} и Mn-ромбического пироксена.

Кристаллическая структура гиперстена с 50% Fe^{2+} была описана Хозе [29]. Она состоит из непрерывных цепочек (SiO_3) -группировок, связанных лентами катионов, которые вытянуты вдоль оси c . Имеются две различные позиции катионов в шестерной координации, обозначаемые M_1 и M_2 . Катионы в позиции M_1 координированы шестью ионами кислорода, каждый из которых связан с одним атомом кремния. Катионы в позиции M_2 (которая



Ф и г. 1. Мессбауэровские спектры, рассчитанные на вычислительной машине.

a — ромбический пироксен с 85,9% Fe^{2+} ; *b* — геденбергит; *c* — антофиллит с 23,0% Fe^{2+} ; *d* — антофиллит с 31,6% Fe^{2+} ; *e* — актинолит с 47,9% Fe^{2+} ; *e* — ставролит с 12,22 вес.% FeO .

является позицией Ca в структуре кальциевого моноклинного пироксена) окружены четырьмя кислородами, каждый из которых связан с одним кремнием и двумя мостиковыми кислородами, поделенными между парой атомов кремния. Октаэдр M_1 имеет приблизительно октаэдрическую симметрию, однако катион слегка смещен из центра вдоль оси b , в то время как кислородный полиэдр вокруг позиции M_2 значительно искажен по отношению к октаэдрической симметрии: сплюснут вдоль оси $\text{O}_2\text{—O}_5$ и вытянут по оси b (фиг. 2). Каждый координационный полиэдр имеет общие ребра с соседними полиэдрами. Средние расстояния металл — кислород в двух позициях имеют следующие величины: позиция M_1 — 2,092 Å, позиция M_2 — 2,220 Å. Дуга из атомов кремния на расстояниях 2,81; 3,30; 3,54 и 3,10 Å также располагается вблизи каждой позиции M_2 (фиг. 2).

Структура искусственного ромбического ферросилита [11] подобна структуре гиперстена. Расстояние металл — кислород для позиции M_1 в ромбическом ферросилите больше и среднее расстояние составляет 2,145 Å.

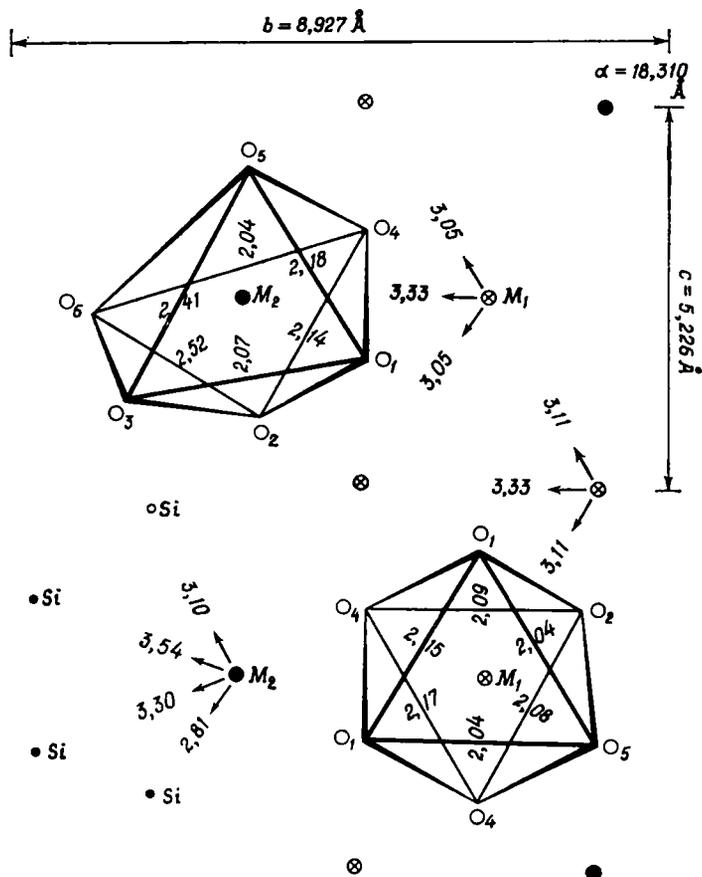
**Мессбауэровские параметры для куммингтонитов, грюнеритов, антофиллитов,
ромбических пироксенов, геденбергита и ставролита**

Fe ²⁺ , %	Химический сдвиг, мм/сек		Квадрупольное расщепление, мм/сек		Ширина, мм/сек	
	внутренние пики	внешние пики	внутренние пики	внешние пики	внутренние пики	внешние пики
Куммингтониты и грюнериты						
35,4	1,18	1,24	1,64	2,76	0,38	0,38
51,8	1,20	1,27	1,62	2,90	0,39	0,42
63,0	1,16	1,25	1,55	2,75	0,37	0,39
35,0	1,14	1,24	1,51	2,72	0,35	0,39
87,5	1,15	1,24	1,53	2,78	0,40	0,39
95,3	1,15	1,25	1,50	2,78	0,35	0,40
19,3 (Mn)	1,14	1,23	1,68	2,76	0,36	0,40
Автофиллиты						
23,0 *	1,20	1,21—0,05	1,81	2,61—0,05	0,28	0,37
31,6 *	1,18	1,22	1,80	2,58	0,31	0,36
Актинолиты						
15,0 (a) *	1,22—0,04	1,24	1,89—0,05	2,82	0,44—0,04	0,29
47,9 (a) *	1,24	1,24	1,98	2,81	0,46	0,28
(b)	1,25	1,25	2,03	2,81	0,54	0,39
Ромбические пироксены						
14,5	1,25		2,11		0,39	
23,1	1,24		2,13		0,42	
43,1	1,24	1,26—0,04	2,05	2,35—0,04	0,34	0,40—0,04
48,4	1,22	1,24	2,01	2,39	0,35	0,35
72,7	1,23	1,27	1,98	2,44	0,34	0,36
74,8 (Mn)						
(a)	1,21	1,25	0,02	2,69	0,40	0,40
(b)	1,21	1,24	1,98	2,65	0,32	0,36
85,0 (a)	1,22	1,27	1,92	2,44	0,36	0,40
(b)	1,22	1,26	1,91	2,40	0,25	0,31
Геденбергит						
25,0 вес. %	1,25	1,26	2,15	2,71	0,35	0,28
Ставролит						
12,22% FeO *	1,06	1,14—0,05	2,30	1,30—0,05	0,36	0,80—0,05
11,58% FeO *	1,06	1,10—0,05	2,29	1,25—0,05	0,44	0,76—0,05

* Эти спектры были получены с Co⁵⁷ Rд-источника. В остальных спектрах использовался источник из нержавеющей стали.

Однако расстояния $M_2 - O_2$ (2,042 Å) и $M_2 - O_5$ (2,013 Å) значительно короче, а $M_2 - O_3$ (2,617 Å) и $M_2 - O_6$ (2,456 Å) в позиции M_2 длиннее, среднее расстояние в ней составляет 2,240 Å. Таким образом, искажения в позиции M_2 растут с увеличением содержания Fe^{2+} .

Наблюдаемые пики в мессбауэровских спектрах ряда ромбических пироксенов могут быть приписаны следующим образом: внутренние два пика — от ионов Fe^{2+} в позиции M_2 и два внешних от Fe^{2+} в позиции M_1 . Исследование с помощью рентгеновской дифракции гиперстена с 50%



Ф и г. 2. Часть кристаллической структуры гиперстена в проекции на (100).

Показана цепочка катионов с $x = 0,375$, вытянутая вдоль оси c , и кислородный координационный полиэдр вокруг позиций металлов. В каждой координационной позиции показано расстояние металл — кислород, указаны также расстояния металл — металл и кремний M_2 . Координаты атомов и параметры решетки даны из работы [29].

Fe^{2+} [29; Барнхем, личное сообщение] показали, что железо располагается преимущественно в позиции M_2 . Это может быть сопоставлено с мессбауэровским спектром ромбического пироксена с 48,4% Fe^{2+} [7], в котором внутренние два пика выглядят более интенсивными. Кроме того, меньшая величина квадрупольного расщепления внутренних пиков коррелируется с Fe^{2+} в более искаженной позиции. Изменения в структуре ромбического пироксена проявляются в уменьшении квадрупольного расщепления внутренних пиков и в увеличении квадрупольного расщепления внешних пиков (табл. 2). Действительно, эти два расщепления приближаются к одинаковому значению при нулевой концентрации Fe^{2+} (фиг. 7).

Мессбауэровские спектры показывают, что ионы Fe^{2+} в структуре ромбического пироксена предпочитают позиции M_2 и что такова же тенденция

для марганца, предпочитающего также позицию M_2 , однако это предпочтительнее для него более ярко выражено, чем для железа. Определение заселенности позиций было проведено в предыдущей работе [7].

2. Ряд диопсид — геденбергит

Мессбауэровские измерения проведены ранее на авгите, который был описан де Костером и др. [19] как смесь акмита ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) и диопсида ($\text{Ca, MgSi}_2\text{O}_6$). В настоящей работе исследование проводилось с Pd-источником на геденбергите состава ($\text{Ca}_{0,95}, \text{Fe}_{0,85}, \text{Mg}_{0,02}$) Si_2O_6 , который содержал 1,53 вес. % Fe_2O_3 . Рассчитанный с помощью вычислительной машины спектр показан на фиг. 1, б. Он состоит из двух квадрупольных дублетов; внешний дублет интенсивнее внутреннего на 5%. Визуально невозможно обнаружить присутствие внешних двух пиков. В то же время разложение спектра, состоящего из двух пиков, ведет к низкому значению χ^2 . С разложением же спектра на четыре пика величина χ^2 возрастает со 100 до 440, т. е. Fe^{2+} находится в геденбергите более чем в одном положении. Интенсивность компонент в каждом дублете одинакова в пределах статистической ошибки. Пики, обязанные очень малым количествам Fe^{3+} , не могут быть разрешены в этом спектре. Квадрупольное расщепление двух внутренних пиков (табл. 2) соответствует значению, приведенному де Костером и др. в работе [19]. Однако значение химического сдвига для этого дублета — 1,25 мм/сек — не соответствует ранее полученному [19].

Кристаллическая структура диопсида была впервые описана Уорреном и Бреггом [58]. Она близка к структуре ромбического пироксена, но ионы Ca^{2+} занимают позицию M_2 , которая в структуре диопсида имеет координационное число восемь. Октаэдр M_1 в диопсиде более искажен, чем положения M_1 в ромбических пироксенах. Соседний с ним полиэдр M_2 — неправильный. По аналогии со структурой ромбических пироксенов каждый октаэдр M_1 сочленяется ребрами с двумя полиэдрами M_2 и одним октаэдром M_1 . Среднее расстояние металл — кислород в позиции M_1 составляет 2,12 Å. Расстояние в положении M_2 изменяется в пределах от 2,36 (4) до 2,55 (2) и 2,47 Å (2).

Наблюдаемые в мессбауэровском спектре геденбергита пики могут быть расшифрованы следующим образом: внутренние два пика обязаны Fe^{2+} в позиции M_1 , а два внешних — Fe^{2+} в позиции M_2 . В геденбергите позиция M_1 более искажена, чем позиция M_1 в структуре ромбических пироксенов, и можно ожидать, что в позиции M_1 железо в геденбергите будет давать меньшее квадрупольное расщепление, чем железо в позиции M_1 в структуре ромбических пироксенов. Геденбергитовая позиция M_1 — смежная по отношению к двум ионам Ca^{2+} в позиции M_2 , в то время как в ромбических пироксенах позиция M_1 — смежная двум позициям M_2 , по преимуществу занятым Fe^{2+} . Это различие в окружающих катионах также, возможно, влияет на изменение квадрупольного расщепления между ромбическими и кальциевыми моноклиальными пироксенами. Замещение Ca^{2+} на Fe^{2+} в структуре амфиболов также сказывается на квадрупольном расщеплении в позиции M_2 . Это иллюстрируется результатами исследования актинолита и ряда куммингтонит — грюнерит.

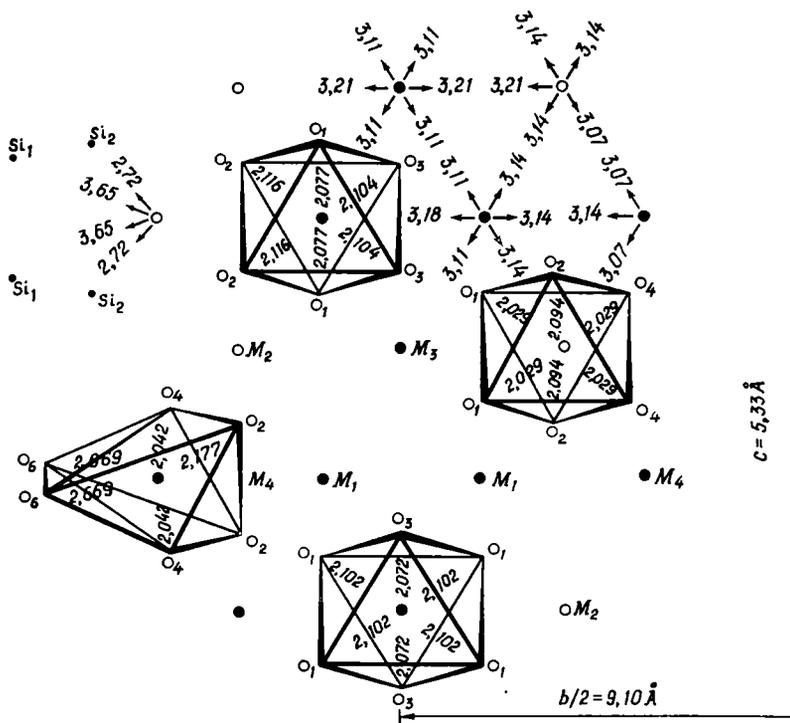
Квадрупольное расщепление и химический сдвиг для Fe^{2+} в позиции M_2 с восьмерной координацией (табл. 2) имеют меньшие значения, чем соответствующие им величины для Fe^{2+} в гранатовой структуре, имеющей только одну подходящую восьмикоординированную позицию, изученную мессбауэровской спектроскопией. Это уменьшение двух параметров может быть связано с сильным искажением кислородного полиэдра вокруг позиции M_2 в геденбергите по сравнению с более правильным полиэдром в структуре гранатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ. ИНОСИЛИКАТЫ С ДВОЙНЫМИ ЦЕПОЧКАМИ

1. Ряд куммингтонит — грюнерит

Для шести минералов ряда куммингтонит — грюнерит моноклинный $(Mg, Fe)_7 Si_8 O_{22} (OH)_2$ и одного марганцевого куммингтонита с помощью источника из нержавеющей стали были получены мессбауэровские спектры. Изменения в составе изученных образцов составляли от 35,4 до 95,3% Fe^{2+} , марганец-куммингтонит содержал 19,7% Fe^{2+} и 23,7% Mn^{2+} .

Спектр [5] по форме близок к спектру антофиллита (фиг. 1, кривые *в* и *г*). Каждый из спектров был разложен на четыре лоренцевские кривые с шириной линий от 0,36 до 0,42 мм/сек, ширина линий внешних двух пиков всегда



Фиг. 3. Часть кристаллической структуры куммингтонита в проекции на (100).

Показана цепочка с $x = 0,50$, вытянутая вдоль оси c , и кислородный координационный полиэдр вокруг позиции металлов. Расстояния металл — кислород показаны в каждой координационной позиции. Также указаны расстояния металл — металл и металл — кремний M_4 . Координаты атомов и параметры решетки из работы [28].

несколько больше ширины внутренних двух пиков. Мессбауэровские параметры для каждого куммингтонита и грюнерита приведены в табл. 2. Квадрупольное расщепление и химический сдвиг внешних двух пиков незначительно зависят от состава, хотя куммингтонит с 51,8% Fe^{2+} и дает значительно большие значения для этих параметров. Это может быть связано с повышенным содержанием в данном образце Al_2O_3 [43]. Однако для внутренних двух пиков с увеличением содержания железа слегка уменьшается химический сдвиг и заметно снижается квадрупольное расщепление (фиг. 7). Наиболее заметно влияние марганца в марганец-куммингтоните проявляется в увеличении квадрупольного расщепления внутренних двух пиков.

Кристаллическая структура для куммингтонита с 35,8% Fe^{2+} была определена Хозе [28]. Оказалось, что он имеет структуру амфибола с непрерывными двойными цепочками из групп SiO_{11} , связанных лентами катионов, протягивающимися вдоль оси c . Имеются четыре различные позиции с шес-

терной координацией, обозначаемые M_1 , M_2 , M_3 и M_4 . Они находятся в следующей пропорции $M_1 : M_2 : M_3 : M_4 = 2/7 : 2/7 : 1/7 : 2/7$. Катионы в позиции M_1 и M_3 скоординированы четырьмя кислородами и двумя гидроксидными или иногда ионами F^- каждый, в то время как катион в позиции M_2 окружен шестью кислородами. Каждый из ионов кислорода, окружающих эти три позиции, связан с одним атомом кремния. Катионы в позиции M_4 (которая является позицией кальция в актинолитовой структуре) окружены четырьмя ионами кислорода, каждый из которых связан с одним ионом кремния и двумя кислородами, связанными с двумя кремниями каждый.

Координационный полиэдр M_4 значительно более искажен по сравнению с правильным октаэдром: сплюснут по оси O_4-O_4 и вытянут по оси b (фиг. 3). Среднее расстояние металл — кислород в четырехкратной кислородной координации в позициях M_1 , M_2 , M_3 — 2,09 Å, а в позиции M_4 — 2,306 Å, смежные с ними катионные позиции находятся на расстояниях от 3,07 до 3,21 Å. Кроме того, два кремния на расстоянии 2,72 Å — смежные по отношению к позиции M_4 (фиг. 3). Аналогична структура куммингтонита с 67,3% Fe^{2+} [27].

Расстояние металл — кислород для координационных позиций M_1 , M_2 и M_3 несколько больше [28], а $M_4 - O_2$ и $M_4 - O_4$ несколько короче по сравнению с куммингтонитом 35,8% Fe^{2+} [27], т. е. с увеличением содержания Fe^{2+} позиция M_4 искажается больше.

Расшифровка мессбауэровских пиков в ряду куммингтонит — грюнерит может быть проведена следующим образом: внутренние пики обязаны Fe^{2+} в позиции M_4 ; внешние — Fe^{2+} в позициях M_1 , M_2 и M_3 . В качестве доказательства такой расшифровки можно привести три аргумента [5]. Во-первых, данные рентгеновской дифракции [23, 28] показывают, что большая часть железа в куммингтоните с 35,8% Fe^{2+} находится в позиции M_4 . Это коррелируется с мессбауэровским спектром куммингтонита с 35,4% Fe^{2+} [5], в котором внутренние пики наиболее интенсивны. Во-вторых, относительная интенсивность пиков в грюнерите с 95,3% Fe^{2+} равна 1 : 3, что соответствует отношению позиций M_4 к ($M_1 + M_2 + M_3$), составляющим 2 : 5. В-третьих, ширина внешних двух линий всегда несколько больше двух внутренних, т. е. два внешних пика обязаны суперпозиции неразрешенных линий от Fe^{2+} в трех положениях M_1 , M_2 и M_3 .

Кроме того, позиция M_4 сильнее искажена, чем позиции M_1 , M_2 и M_3 , и два кислородных атома, координирующих Fe^{2+} в позиции M_4 , являются мостиковыми в цепочках SiO_4 -тетраэдров и формально не несут никакого заряда. Таким образом, позиция M_4 отличается не только структурно, но и энергетически от позиций M_1 , M_2 , M_3 . Ингеллс [37] показал, что значение квадрупольного расщепления для соединений Fe^{2+} обычно уменьшается с увеличением искажения позиции по отношению к октаэдрической симметрии. Отсюда следует, что у иона Fe^{2+} в позиции M_4 наименьшее квадрупольное расщепление.

В случае дальнейшей корреляции между квадрупольным расщеплением и искажением можно предсказать, что уменьшение квадрупольного расщепления двух внутренних пиков в ряду куммингтонит — грюнерит отражает увеличение искажения позиции M_4 с увеличением содержания Fe^{2+} , как это показано с помощью рентгеноструктурных данных [27, 28]. Большое квадрупольное расщепление внутренних пиков в манган — куммингтоните свидетельствует о том, что влияние марганца имеет противоположный эффект. Однако искажение координационного полиэдра вовсе не единственный фактор, влияющий на величину мессбауэровских параметров. Так, Fe^{2+} в координационной позиции M_2 , которая несколько больше искажена, чем позиции M_1 и M_3 , всегда обуславливает спектр, идентичный с Fe^{2+} в более правильных позициях M_1 и M_3 .

В некоторых спектрах пик при меньшей скорости во внутреннем квадрупольном дублете более интенсивен. Это отчасти может быть вызвано проявляющейся в незначительной степени преимущественной ориентацией кристалликов в процессе приготовления образца, а также вследствие некоторой свободной от отдачи анизотропной части (иногда называемой эффектом Гольданского). Это явление наблюдалось в мессбауэровских спектрах ромбических пироксенов [19, 24].

Мессбауэровские спектры указывают на преимущественное замещение в структуре куммингтонита ионами Fe^{2+} позиции M_4 по сравнению с M_2 .

Было показано также, что стремление занять позицию M_4 у ионов Mn^{2+} выражено сильнее, чем у ионов Fe^{2+} . Определение заселенности позиций в ряду куммингтонит — грюнерит по площади под мессбауэровскими пиками было выполнено в предыдущей работе.

2. Ряд антофиллита

На фиг. 1в и 1г показаны мессбауэровские спектры двух антофиллитов (ромбический $(\text{Mg}, \text{Fe})_7 \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, содержащих 23,0 и 31,6% Fe^{2+} (2,07 и 7,28 вес. % Al_2O_3 соответственно). В качестве источника использовался Pd. Эти спектры иллюстрируют превосходные характеристики спектрометра и преимущества разложенного с помощью вычислительной машины спектра для разрешения перегиба с внешней стороны главного пика. Спектры антофиллитов близки к таковым для ряда куммингтонит — грюнерит и состоят из двух квадрупольных дублетов. Однако между антофиллитами и куммингтонитами есть и значительное отличие в химическом сдвиге и квадрупольном расщеплении (табл. 2). Рассматривая внутренние два пика, можно заметить, что интенсивность линии с меньшей скоростью больше, чем в ряду куммингтонит — грюнерит. Статистически это отличие значительное.

Структура антофиллита [38, 59] подобна структуре куммингтонита. В частности, в обеих структурах координационный полиэдр M_4 обнаруживает значительные искажения по сравнению с октаэдрической симметрией. Таким образом, расшифровка пиков в спектрах антофиллита подобна таковой для ряда куммингтонит — грюнерит. Внутренние пики обязаны Fe^{2+} в позиции M_4 , а внешние — Fe^{2+} в позициях M_1 , M_2 и M_3 . На фиг. 1в и 1г показано, что ионы Fe^{2+} также предпочитают позицию M_4 в структуре антофиллита. Изучение распределения по структурным позициям в ряду антофиллита было проведено ранее [6].

Различие в параметрах между рядом куммингтонит — грюнерит и антофиллитом трудно понять вследствие структурной близости этих двух минералов. Однако тенденция в изменении квадрупольного расщепления с содержанием Fe^{2+} в ряду антофиллита и куммингтонита аналогична ряду пироксенов: квадрупольное расщепление более искаженного положения уменьшается с увеличением содержания Fe^{2+} , в то время как квадрупольное расщепление менее искаженного положения увеличивается с увеличением содержания Fe^{2+} .

3. Ряд актинолита

Измерения на двух минералах из ряда актинолита $(\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$, содержащих 15,0 и 47,8% Fe^{2+} , были проведены с использованием Pd-источника. Содержание Fe_2O_3 в этих двух минералах составляло 1,4 и 1,83 вес. % соответственно.

Ранее проведенное исследование [19] выполнялось на актинолите с неизвестным составом.

Мессбауэровские параметры приведены в табл. 2, а рассчитанный для актинолита с 47,9% Fe^{2+} на вычислительной машине спектр показан на фиг. 1д. Очень близок к этому спектру спектр образца с 15,0% Fe^{2+} . Оба

спектра состоят из двух дублетов, внутренние пики которых имеют сравнительно большую ширину линии. Де Костер и др. [19] разрешили только два пика, и их параметры для внутренних двух пиков не совпадают с данными настоящей работы. Интенсивность каждой из компонент дублета одинакова в пределах статистической ошибки. Пики, обусловленные незначительным количеством Fe^{3+} , не были разрешены¹.

Кристаллическая структура актинолита была описана Зусманом [63]. Она похожа на структуру куммингтонита, однако ионы Ca^{2+} занимают позицию M_4 и скоординированы восемью атомами кислорода. Позиции M_1 и M_3 имеют приблизительно октаэдрическую симметрию и подобны позициям M_1 и M_3 в куммингтоните.

В то же время позиция M_2 в актинолите более искажена, чем соответствующая ей позиция M_2 в куммингтоните. Среднее расстояние металл — кислород в позициях M_1 , M_2 , M_3 соответственно равно 2,12; 2,11; 2,11 Å. Сочленение октаэдров ребрами осуществляется аналогично структуре куммингтонита (фиг. 3). Следует заметить, что два ребра каждого M_2 -октаэдра соединяются с ребрами двух Ca^{2+} -полиэдров. Таким образом, позиции M_2 в актинолите и в геденбергите структурно очень похожи. Наблюдаемые в мессбауэровском спектре актинолита пики могут быть расшифрованы следующим образом: внутренние два пика соответствуют позиции M_2 , а два внешних — позициям M_1 и M_3 . В пользу такой интерпретации можно привести два аргумента. Во-первых, позиция M_2 несколько больше искажена, чем позиция M_1 и M_3 . Во-вторых, рассчитанная на основе этой модели заселенность отдельных позиций [64] хорошо согласуется с данными ИК-измерений [13].

Однако при сравнении спектра актинолита со спектрами куммингтонита — грюнерита и антофиллита обнаруживаются две аномалии. Во-первых, железо, входя в позицию M_2 актинолита, ведет к значительно меньшему квадрупольному расщеплению (около 0,90 мм/сек), чем железо в соответствующей позиции в других минералах. В то же время рентгеновские данные указывают на то, что позиция M_2 в актинолите только очень незначительно превосходит по искажению позицию M_2 в куммингтоните. Это увеличение искажения маловероятно для такой большой разницы в квадрупольном расщеплении между этими двумя рядами, т. е. кальциевые ионы в соседней позиции M_4 являются определяющим фактором в уменьшении расщепления железа в позиции M_2 актинолита.

Во-вторых, пик от Fe^{2+} в позиции M_2 актинолита шире каких-либо других пиков в изученных в настоящей работе минералах, в то время как на спектрах куммингтонита и антофиллита было показано, что сложный M_1 , M_3 пик шире пика M_2 . Однако уширение наблюдалось также и в других соединениях железа в некоторых сложных минералах [64]. Возможные причины такого уширения будут рассмотрены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ. ОСТРОВНЫЕ СИЛИКАТЫ

1. Группа оливина

Измерения выполнялись на четырех минералах из ряда форстерит Mg_2SiO_4 — фаялит Fe_2SiO_4 с составом, изменяющимся в пределах от 12,5 до 96,2% Fe^{2+} , и двух оливинах из ряда оливин — тефroit (Mn_2SiO_4) с 31,1% Fe^{2+} , 66,8% Mn^{2+} и 69,0% Fe^{2+} , 26,2% Mn^{2+} . Для всех спектров источником служила нержавеющая сталь. Предыдущие измерения проводились на оливинах неуточненного состава [19], содержащих 13—26% Fe^{2+} [54].

¹ В последующих спектрах оказалось возможным разрешить Fe^{3+} в актинолите с 15,0% Fe^{2+} .

Мессбауэровские спектры всех образцов состояли из одного квадрупольного дублета с близкими значениями химического сдвига, но разными квадрупольными расщеплениями (табл. 3). Значение химического сдвига и квадрупольного расщепления для оливина с 12,5% Fe^{2+} согласуется с ранее проведенными исследованиями оливинов. Квадрупольное расщепление уменьшается с увеличением фаялитовой составляющей в ряду форстерит — фаялит и увеличением марганца в ряду фаялит — тефроит. Влияние марганца в оливинах противоположно его влиянию в ряду ромбических пироксенов и куммингтонита, где увеличение содержания Mn увеличивает квадрупольное расщепление определенных дублетов. Интенсивности обоих пиков в каждом спектре одинаковы в пределах величины статистической ошибки. Попытки разложить спектр на четыре пика оказались безуспешными¹.

Таблица 3

Мессбауэровские параметры оливинов, гранатов, эпидотов и джиллеспита¹

Fe, %	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Ширина, мм/сек
Оливины			
12,5 Fe^{2+}	1,26	3,02	0,39
46,6 Fe^{2+}	1,25	2,93	0,40
60,9 Fe^{2+}	1,27	2,90	0,40
96,1 Fe^{2+} (а)	1,27	2,90	0,41
(б)	1,26	2,89	0,40
69,0 Fe^{2+} (Mn)	1,27	2,81	0,40
31,1 Fe^{2+} (Mn)	1,26	2,80	0,40
Гранаты			
20,0 Fe^{2+}	1,40	3,56	0,41
69,3 Fe^{2+}	1,40	3,53	0,40
96 Fe^{3+}	0,50	0,58	0,45 0,35
Эпидоты			
86,4 Fe^{3+}	0,45	2,01	0,41
85,0 Fe^{3+}	0,45	2,02	0,38
33,2 Fe^{3+}	0,43	2,02	0,44
Джиллеспит			
	0,85	0,51	0,45 0,35

¹ Все спектры получены с источником из нержавеющей стали.

Кристаллическая структура фаялита [34] состоит из изолированных SiO_4 -тетраэдров, связанных двухвалентными катионами в шестерной координации. Имеются две неэквивалентные шестерные позиции, обозначаемые через M_1 и M_2 . Обе позиции искажены по сравнению с октаэдрической симметрией (фиг. 4). Принимая ближайшее окружение из шести кислородов, локальная симметрия позиции M_1 должна соответствовать D_{4h} (ось четвертого порядка по направлению O_3-O_3); локальная симметрия позиции M_2 должна быть

¹ Использование Pd-источника и многих ограничений в процессе расчета позволяет иногда разложить спектр оливина с 96,1% Fe^{2+} на четыре пика. Это разложение заметно улучшает χ^2 .

Третьим был андрадит $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$ с 96% Fe^{3+} . Проведенные ранее исследования соединений со структурой граната были выполнены на редкоземельных гранатах с железом [48].

Каждый гранат дал простой мессбауэровский спектр, состоящий из двух линий; параметры спектров приведены в табл. 3.

Квадрупольное расщепление для гранатов ряда пироп — альмандин оказалось наибольшим из описанных для соединений железа при комнатной температуре. Параметры спектра в андрадите — типичные для высокоспиновых октаэдрических соединений Fe^{3+} . Необычной чертой андрадитового спектра является различная ширина двух компонент пика. Только один из минералов, изученных в настоящей работе, — джиллеспит обнаружил такой же эффект.

Кристаллическая структура гроссулярита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ была определена Абрахамсом и Геллером [1], а структура пироба описана Гиббсом и Смитом [32]. Структура граната состоит из изолированных SiO_4 -тетраэдров, связываемых трехвалентными ионами в октаэдрической координации и двухвалентными ионами в восьмерной координации. По данным [1], октаэдр AlO_6 в гроссулярите почти правильный, а в андрадите отклоняется от правильного еще меньше. В структуре пироба полиэдр вокруг Mg^{2+} может быть представлен как искаженный куб [62] с четырьмя ионами кислорода на расстоянии 2,198 Å и четырьмя другими на расстоянии 2,343 Å [32].

Параметры для альмандина и геденбергита были первыми из приведенных для Fe^{2+} в восьмерной координации. Квадрупольное расщепление (3,55 мм/сек) — наибольшее из описанных для соединений железа при комнатной температуре, приближается к максимальному низкотемпературному пределу для Fe^{2+} — 3,70 мм/сек, установленному Джонсоном, Маршалом и Перловым [40]. Этот низкотемпературный предел основывается на значении квадрупольного расщепления для $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равном 3,70 мм/сек при 4° К, приводимом Джонсоном и др. в [40]. Недавно в работе [33] для этого же самого расщепления приводится значение 3,612 мм/сек. Однако в гранате решеточный вклад в градиент электрического поля не должен быть таким же малым, как в FeSiF_6 .

Полученные для андрадита параметры согласуются с Fe^{3+} , находящимся в слегка искаженной октаэдрической конфигурации. Сообщалось, что октаэдр FeO_6 — правильный, поэтому возникновение квадрупольного расщепления обязано градиенту электрического поля, обусловленному более удаленными атомами. Параметры близки к сообщенным Николсоном и Барнсом [48] для Fe^{3+} в ряде редкоземельных железистых гранатов.

3. Группа эпидота

Мессбауэровские измерения с источником из нержавеющей стали были проведены на трех минералах группы эпидота $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{AlOH} \cdot \text{AlO} \cdot \text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_4$. Два эпидота из Al — Fe-ряда были гидротермального и метаморфического происхождения и содержали 0,864 и 0,850 Fe^{3+} на формульную единицу соответственно. Третьим был пьенонит, содержащий 0,625 Mn и 0,332 Fe на формульную единицу. Ранее мессбауэровские исследования были проведены на эпидоте неуточненного состава и происхождения [19].

Каждый из спектров состоял из одного дублета. В табл. 3 приводятся мессбауэровские параметры. Не наблюдается значительных различий между различными эпидотами и полученные результаты соответствуют данным де Костера и др. [19].

Структура эпидота состоит из цепочек октаэдров $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ и AlO_6 , сочленяющихся ребрами и вытянутых вдоль оси *b*. Цепочки соединяются SiO_4 - и Si_2O_7 -группами, образуя пятичленные кольца, которые в свою оче-

редь связаны (Al, Fe) в шестерной координации и Ca в двух позициях в шестерной и десятерной координациях. По два кислорода и гидроксила на элементарную ячейку не связаны с Si, а связаны с Al в октаэдрах AlO_6 и $AlO_4(OH)_6$. Полиэдр (Al, Fe) O_6 неправильный, расстояние металл — кислород непостоянно и полиэдр сплюснут вдоль одной оси [14]. Октаэдр $AlO_4(OH)_2$ также сплюснут по одной из осей [14] и приближенно имеет симметрию D_{4h} . Октаэдр AlO_6 — наиболее правильный из координационных полиэдров с приблизительно равными расстояниями металл — кислород, однако имеющееся там незначительное ромбическое искажение приводит к симметрии этой позиции, приближенно соответствующей D_{2h} .

Рентгеновская дифракция [39], оптические свойства [56] и исследование спектров поглощения [14] показали, что в эпидотах ионы Fe^{3+} занимают (Al, Fe) O_6 -позиции в образцах гидротермального происхождения. Однако некоторая часть ионов Fe^{3+} может располагаться в октаэдрах AlO_6 , в эпидотах метаморфического происхождения (Милас, личное сообщение; Стренс, личное сообщение), которые образуются при высоком давлении. Было показано, что в Al — Mn — Fe-эпидотах заметная часть ионов ($Mn^{3+} + Fe^{3+}$) также занимает $Al_4(OH)_2$ -позицию.

Величина квадрупольного расщепления — наибольшая из наблюдаемых для высокоспиновых соединений Fe^{3+} . Это большое значение соответствует Fe^{3+} , располагающемуся в наиболее сильно искаженном (Al, Fe) O_6 -положении. Однако возможно, что Fe^{3+} в одной из более правильных позиций даст значительно меньшие, чем в андрадите, квадрупольные расщепления. Мессбауэровские измерения не дают сведений о содержании заметных количеств железа в других позициях в структуре эпидота.

4. Ставролит

Мессбауэровские исследования были проведены на двух ставролитах $(Fe^{2+}, Mg)_4(Al, Fe^{3+})_9O_6(SiO_4)_8(O, OH)_2$, один — из Швейцарии — содержал 12,22% FeO и 1,16% Fe_2O_3 ; другой — из Нью-Мексико — содержал 11,52% FeO и 2,58% Fe_2O_3 . Снятый ранее мессбауэровский спектр [19] относился к ставролиту неизвестного состава.

Расчитанный на вычислительной машине спектр ставролита с 12,22 вес. % FeO изображен на фиг. 1е. Для спектров обоих ставролитов не было получено удовлетворительного значения χ^2 , что свидетельствует о присутствии незначительных количеств железа в других позициях. «Наилучшим» образом разложенный спектр состоял из двух дублетов, параметры которых приводятся в табл. 2. Внутренний дублет состоит из двух очень широких пиков. Эти два пика в ставролите из Нью-Мексико приблизительно вдвое интенсивнее, чем в ставролите из Швейцарии. Де Костер и др. [19] разрешили только два пика, и полученные ими для внешних пиков параметры плохо соответствуют нашим результатам.

Структура ставролита была впервые определена Нарой-Сабо [46] для $H_8Fe_4Al_{18}Si_8O_{48}$ и уточнена для $H_2Fe_4Al_{18}Si_8O_{48}$ [47]. В основе структуры лежит плотнейшая кубическая упаковка из ионов кислорода, в которой катионы занимают тетраэдрические и октаэдрические пустоты. Структура содержит изолированные тетраэдры SiO_4 и цепочки октаэдров AlO_6 и сочленяющихся ребрами тетраэдров FeO_4 , протягивающихся вдоль оси *c*. В кристаллической структуре, описанной Нарой-Сабо и Сасвари [47], Al находится в трех различно скоординированных позициях, а Fe^{2+} только в одной. Атомные координаты указывают, что все полиэдры вокруг Al, Si и Fe искажены по сравнению с октаэдрической симметрией. Расстояния FeO, вычисленные для тетраэдра FeO_4 , равны 1,96 (2) и 2,00 Å (2). Расстояния Al—O в трех октаэдрах равны $Al_I (= Al_I')$ 1,76 (4), 2,09 (2); Al_{II} 1,87 (2); 1,97 (2); 2,01 (2); Al_{III} 1,74 (2); 2,18 Å (4). Таким образом, все октаэдры, окружающие Al,

сильно искажены. Кислороды, координирующие Al в каждом октаэдре, составляют «ионные» группы Si — O⁻, OH⁻ и O²⁻, в то время как Fe²⁺ в тетраэдрической позиции окружено четырьмя ионами O²⁻.

Мессбауэровские спектры в противоположность рентгеновским данным указывают, что в структуре ставролита ионы Fe²⁺ находятся по крайней мере в двух различных координационных положениях. Химический сдвиг внешних более интенсивных пиков (1,05 м/сек) заметно меньше, чем соответственно измеренный для железа в искаженной позиции M₄ в структуре грюнерита (1,14 м/сек), и подобен значениям, наблюдаемым для других тетраэдрических высокоспиновых соединений Fe²⁺ [31]. Таким образом, внешние пики приписываются ионам Fe²⁺ в искаженной тетраэдрической позиции в структуре ставролита. Химический сдвиг и квадрупольное расщепление внутренних двух пиков меньше соответствующих значений для Fe²⁺ в сильно искаженной позиции M₄ в структуре грюнерита. Как видно из результатов для других минералов, и квадрупольное расщепление и химический сдвиг уменьшаются с увеличением искажения. Поэтому внутренние пики приписаны Fe²⁺ в сильно искаженной октаэдрической позиции, предположительно занятой в структуре ставролита Al³⁺. Меньшее расстояние Al — O в Al-позиции способствует уменьшению квадрупольного расщепления и химического сдвига. Широкие внутренние пики могут быть связаны с суперпозицией линией от Fe²⁺ в двух или более Al-позициях. Это может служить причиной низкого значения χ^2 , однако попытка представить спектр в виде шести пиков оказалась безуспешной.

Мессбауэровские спектры обоих ставролитов не обнаружили заметных количеств Fe³⁺. Согласно химическим анализам, Fe³⁺ составляет 8% железа в швейцарском ставролите и 17% в ставролите из Нью-Мексико. Разрешить пики, обязанные Fe³⁺, оказалось бы возможным только в том случае, если бы суммарное содержание железа в этих образцах превышало 10%. Мессбауэровские спектры подтверждают вывод в работе [52], что в процессе химического анализа происходит окисление Fe²⁺ с помощью (OH)⁻.

Кроме того, более чем совпадением выглядит корреляция повышенного содержания Fe³⁺ в ставролите из Нью-Мексико с относительным увеличением количества ионов Fe²⁺ в искаженной октаэдрической позиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ. СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

Джиллеспит

Мессбауэровский спектр джиллеспита BaFeSi₄O₁₀ состоит из несимметричного дублета с химическим сдвигом и квадрупольным расщеплением, соответственно равными 0,85 и 0,51 м/сек (табл. 3).

Кристаллическая структура джиллеспита [49] содержит слои Si₈O₂₂ из двух связанных рядов квадратных групп, образованных четырьмя SiO₄-тетраэдрами на двух различных уровнях вдоль оси *c*. Ионы Fe²⁺ находятся в плоской квадратной координации с четырьмя немостиковыми ионами кислорода одного слоя. Расстояние Fe—O до ближайшего кислорода составляет 1,97 Å, а до следующих за ними ионов кислорода 3,98—4,75 Å. Ближе всего над ионом Fe²⁺ и под ним расположены другие ионы Fe²⁺ на расстояниях 8,025 Å по оси *c*. Измерение магнитной восприимчивости и спектров поглощения показало, что ионы Fe²⁺ находятся в высокоспиновом состоянии с четырьмя неспаренными электронами [15].

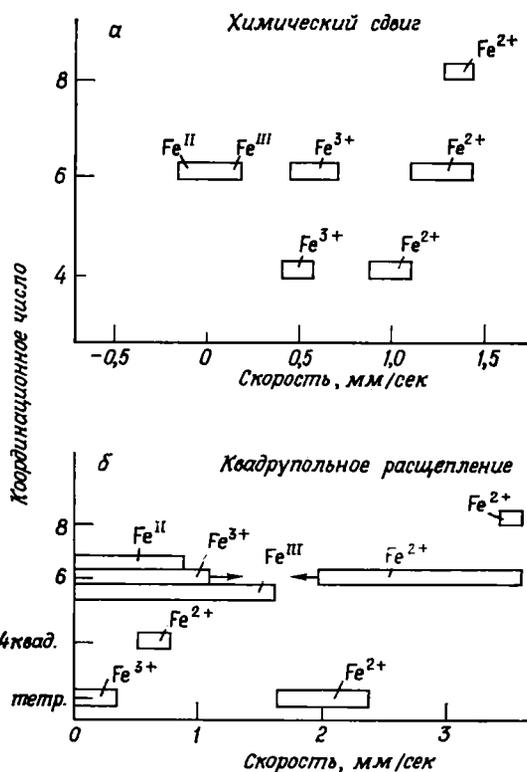
Этот спектр — первый мессбауэровский спектр Fe²⁺ в дискретном четверном плоском окружении. Химический сдвиг — наименьший из полученных к настоящему времени для Fe²⁺ в высокоспиновом состоянии, квадрупольное расщепление — наименьшее из таковых для соединений высокоспинового Fe²⁺ и на 1 м/сек меньше, чем для любого другого из изученных

силикатов. Как видно из спектров других силикатов, более искаженная позиция способствует уменьшению квадрупольного расщепления. Поэтому не удивительно, что в джиллеспите с плоским квадратным окружением, которое можно рассматривать как предельный случай тетрагонально искаженного тетраэдра, соответственно наблюдается очень незначительная величина квадрупольного расщепления. Спектр обладает двумя особенностями: ширина двух составляющих его пиков различна и величина отдачи изменяется с ориентировкой образца. Более подробно мессбауэровские спектры и магнитная восприимчивость рассмотрены в работе [16].

ОБСУЖДЕНИЕ

Химические сдвиги и квадрупольные расщепления

Полученные результаты показывают, что химический сдвиг и квадрупольное расщепление изменяются не только с изменением степени окисления, электронной конфигурации и координационного числа, но эти параметры также заметно меняются при изменении геометрии лигандного окружения, хотя ближайшие к железу лиганды и остаются теми же. В изученных минералах непосредственным лигандом всегда является кислород (за исключением, возможно, небольших количеств F⁻ и Cl⁻ в амфиболах), однако природа кислорода изменяется от одной кристаллической структуры к другой. Так, «ионный» кислород, участвующий в одной Si—O-связи, есть во всех силикатах, изолированные O²⁻-ионы имеются в эпидоте и ставролите,



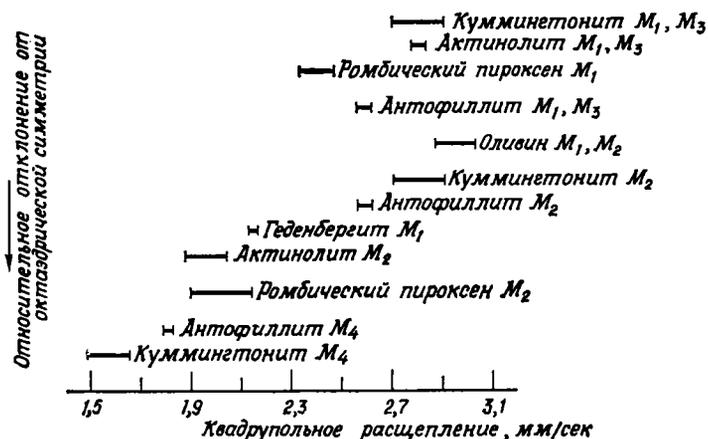
Фиг. 5.

а — химический сдвиг для высокоспиновых и низкоспиновых соединений железа и минералов в зависимости от координационного числа; б — квадрупольное расщепление для высокоспиновых и низкоспиновых соединений железа и минералов в зависимости от координационного числа. Стрелка указывает на небольшое число значений, выходящих за указанные пределы.

ионы OH⁻ — в амфиболах и ставролите, «нейтральный» или мостиковый кислород — в пироксенах, амфиболах и частично в связях (Si—O—Si).

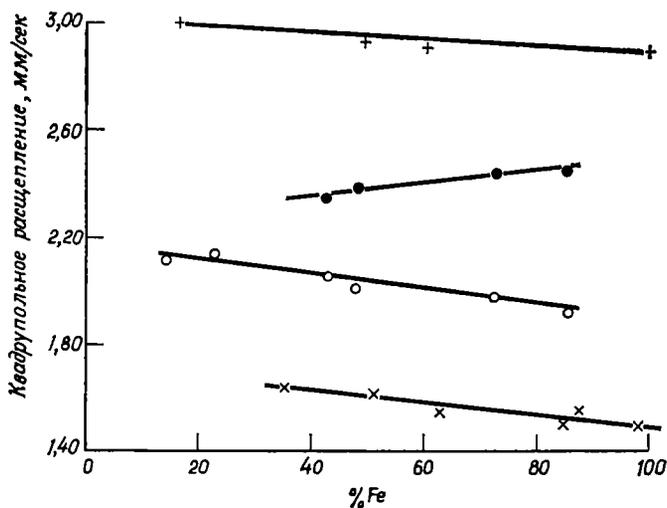
Пределы значений мессбауэровских параметров для высокоспинового Fe²⁺ и Fe³⁺ в силикатах показаны на фиг. 5. Параметры также включают и низкоспиновое FeII и FeIII из [17, 21], так как новый минерал диирит, результаты для которого публикуются в следующей работе, содержит некоторую часть железа в низкоспиновом состоянии [26]. Данные для каждой группы химических сдвигов находятся в пределах сравнительно узкой области значений и перекрываются между значениями для железа в различных состояниях окисления, электронных конфигурациях и координациях незначительно (фиг. 5). Для Fe²⁺ и Fe³⁺ химические сдвиги обнаруживают замет-

ную тенденцию к уменьшению (их значения становятся более отрицательными) с уменьшением координационного числа. Однако величины квадрупольных расщеплений перекрываются значительно больше. На фиг. 5 показано, что мессбауэровские спектры обычно указывают состояние железа (включая



Ф и г. 6. Квадрупольное расщепление для высокоспиновых шестикоординационных Fe^{2+} -минералов.

состояние окисления, электронную конфигурацию, координационное число, степень искажения позиции и, возможно, тип связи) в силикатах с неизвестной или сложной структурой.



Ф и г. 7. Вариации в квадрупольном расщеплении в пределах индивидуальной силикатной фазы в зависимости от состава:

+ оливин, позиции M_1 и M_2 ; • ромбический пироксен, позиция M_1 ; ○ ромбический пироксен, позиция M_2 ; × куммингтонит — грюнерит, позиция M_4 .

Фактические значения мессбауэровских параметров могут также нести информацию о структурных факторах, влияющих на величины химического сдвига и квадрупольного расщепления. Квадрупольные расщепления для значительного числа высокоспиновых шестикоординационных окружений Fe^{2+} , изученных в настоящей работе, перекрывают большую область значений (фиг. 6). Значительное различие наблюдается не только в квадру-

полных расщеплениях между отдельными рядами, но и в пределах одного и того же ряда эти вариации существенны (фиг. 7). Химический сдвиг уменьшается с уменьшением квадрупольного расщепления, однако он значительно меньше чувствителен к структурным изменениям.

В квадрупольное расщепление в высокоспиновых соединениях Fe^{2+} имеются два основных вклада: первый представлен градиентом электрического поля и обязан электронному окружению вокруг атома железа, — это валентный терм, второй — тоже градиент электрического поля, возникающий от окружающего заряженного комплекса, — это решеточный терм. Квадрупольное расщепление пропорционально V_{zz} -градиенту электрического поля. Это справедливо лишь для случая, когда распределение валентного и решеточного заряда симметрично относительно оси z . В общем случае распределение не обязано быть симметричным относительно оси z , однако такое предположение упрощает обсуждение:

$$V_{zz/e} = q = (1 - R) q_{val} + (1 - \gamma_{\infty}) q_{lat},$$

где q_{val} — валентный вклад, q_{lat} — решеточный вклад, R и γ_{∞} — штернгеймеровские коэффициенты антиэкранирования.

В принципе эти члены могут быть рассчитаны, но на практике расчет затрудняется многими причинами [37]. Член q_{val} возникает благодаря градиенту поля от шести d -электронов Fe^{2+} , однако квадрупольное расщепление снижается по сравнению со своим максимальным значением — 3,70 м.м/сек [40] вследствие бoльцмановского распределения верхних d -уровней под действием спин-орбитального взаимодействия, кристаллического поля и влияния ковалентности. Этот член трудно рассчитать в таких сложных системах, как силикатные минералы. Кроме того, значения антиэкранирующих параметров установлены недостаточно точно.

Решеточный член может быть выражен следующим образом:

$$q_{lat} = \sum_i \frac{z_i 3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3},$$

где z_i — заряд на каждом ядре; r_i — расстояние каждого из атомов от ядра железа; θ_i — угол, который образуется атомом и выбранной осью z .

В принципе, если кристаллическая структура известна, этот член может быть вычислен [12]. Неточности и трудности при его расчете возможны по ряду причин: во-первых, трудно приписать заряды атомам кислорода различного типа в структуре, а также другим атомам; во-вторых, решеточный член может очень быстро сходиться с увеличением z ; в-третьих, q_{lat} может быть чрезвычайно чувствительным к незначительным ошибкам в кристаллографических параметрах.

Ингеллс [37] обошел или минимализировал многие из указанных выше трудностей в предсказании квадрупольных расщеплений с помощью метода, основанного на теории поля лиганд, который не использует структурных параметров. Кроме того, в статье Ингеллса имеется ряд общих выводов, которые представляют структурный интерес. Если лигандное окружение вокруг железа в соединениях Fe^{2+} имеет кубическую симметрию, тогда оказывается возможным наблюдать незначительное квадрупольное расщепление или его вообще нет [18, 53].

В этом случае $q_{val} = q_{lat} = 0$. Однако если лигандное окружение слегка искажено по отношению к кубической симметрии, то в общем случае наблюдается значительное квадрупольное расщепление, достигающее 3,70 м.м/сек, которое обычно полностью обязано q_{val} . С увеличением степени искажения лигандного окружения возрастает q_{lat} и квадрупольное расщепление уменьшается. Действительно, в джиллеспите, где железо находится в плоском квадратном окружении, q_{lat} оказывается большим, чем q_{val} , и расщепление очень незначительное — 0,51 м.м/сек [16].

Так как в настоящее время прямые расчеты квадрупольного расщепления в этих минералах невозможны, мы предприняли попытку связать изменения в квадрупольных расщеплениях на фиг. 5 и 6 со структурными различиями минералов. Три наиболее важными структурными факторами, которые вносят вклад в квадрупольное расщепление, являются:

1) Искажение кислородного координационного полиэдра относительно кубической симметрии.

2) Градиент поля, обязанный окружающим катионам, таким, как Si^{4+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} .

3) Вариации эффективного заряда (z_i) на атомах кислорода, так как одни кислороды связаны с одним кремнием, другие — с двумя, а некоторые являются общими для двух и более полиэдров.

Кроме того, в ряде структур присутствуют также группы ОН. Анализ кислородных координационных полиэдров для различных позиций железа дает следующий качественный порядок увеличения степени искажения относительно октаэдрической симметрии, основывающийся на геометрии и расстоянии металл — кислород:

ромбический пироксен M_1 ; куммингтонит M_1, M_3 ; актинолит $M_1, M_3 <$

$<$ антофиллит $M_1, M_3 <$ оливин M_1, M_2 ; куммингтонит M_2 ;

антофиллит M_2 ;

актинолит M_2 ; геденбергит $M_1 <$ ромбический пироксен $M_2 <$ куммингтонит M_4 ;

антофиллит M_4 .

Наблюдается широкая корреляция между искажением кислородного октаэдра и величиной квадрупольного расщепления (фиг. 6). Расщепление уменьшается с увеличением искажения. Однако следует отметить несколько исключений. Квадрупольное расщепление для Fe^{2+} в позиции M_1 оливина больше соответствующей величины для Fe^{2+} в позиции M_1 ромбического пироксена, куммингтонита, антофиллита и в позициях M_1 и M_3 актинолита, однако умеренное тетрагональное искажение в позиции оливина свидетельствует о том, что оно более искажено. Позиции M_2 в актинолите и куммингтоните структурно очень похожи, и тем не менее в значениях квадрупольного расщепления для этих двух позиций имеется большое различие (0,9 мм/сек), т. е., кроме искажения координационного полиэдра, должны приниматься во внимание и другие факторы. Обращает на себя внимание то, что октаэдрические координационные позиции в геденбергите и гранате подтверждают эту корреляцию со степенью искажения. Железо в более правильной кубической позиции в структуре граната приводит к большему квадрупольному расщеплению, чем в неправильной позиции M_2 в геденбергите.

Изменения квадрупольного расщепления с составом в пределах одного ряда должны связываться с увеличивающимся искажением кислородного полиэдра при возрастании содержания железа. Так, например, структурные определения на ромбических пироксенах [11, 29] и куммингтоните [27, 28] показывают, что степень искажения полиэдров M_2 и M_4 в ромбических пироксенах и куммингтонитах соответственно возрастает с увеличением содержания Fe^{2+} . Эта корреляция сильно зависит от точности структурного анализа. И все же маловероятно, что незначительные структурные изменения, зависящие от состава, вызывают такие сравнительно большие изменения в квадрупольном расщеплении. Влияние марганца, выражающееся в заметном увеличении расщепления в ромбических пироксенах и его уменьшении в оливинах, свидетельствует о том, что другие факторы, помимо искажения, достаточно важны при определении величины квадрупольного расщепления в этих минералах. Действительно, если бы эти незначительные структурные вариации с изменением состава обуславливали бы эти отклонения, то несомненно, что позиции M_1 и M_2 в оливине, M_1 и M_3 в актинолите, позиции

M_1 , M_2 и M_3 в антофиллите и куммингтоните вызвали бы заметно различные мессбауэровские спектры.

Окружающие ионы Si^{4+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} дают вклад в градиент электрического поля, и поэтому их позиция и ее симметрия должны влиять на значение квадрупольного расщепления. Влияние кремния на градиент электрического поля даже качественно трудно оценить. Незначительная величина квадрупольного расщепления Fe^{2+} в позиции M_2 ромбического пироксена и M_4 в куммингтоните должна коррелироваться с непосредственной близостью и асимметрией по отношению к атомам кремния в их структуре. В оливине атомы кремния также близко располагаются к Fe^{2+} в позициях M_1 и M_2 , однако квадрупольное расщепление наибольшее в шестерной координации. Фактически Fe^{2+} в позиции M_1 ромбического пироксена имеет меньшее квадрупольное расщепление, чем Fe^{2+} в позициях M_1 и M_2 в оливине, но в ромбическом пироксене атомов кремния, смежных с позицией M_1 , не имеется.

Такое замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} , Mn^{2+} или Ca^{2+} имеет более заметное влияние на квадрупольные расщепления близлежащего иона Fe^{2+} . В связи с этим должна быть указана следующая последовательность в заселенности позиции: Fe^{2+} предпочитает в ромбических пироксенах позицию M_2 , а в куммингтоните M_4 . Концентрация железа в остальных позициях мала, по крайней мере по сравнению с позицией M_2 ромбического пироксена или позицией M_4 куммингтонита, занятых Fe^{2+} приблизительно наполовину [6, 7]. Предпочтение позиций M_4 и M_2 в куммингтоните и ромбическом пироксене у марганца и кальция выражено сильнее, чем у железа. Когда другие двухвалентные катионы замещают железо, следует отметить следующую тенденцию в квадрупольном расщеплении. Во-первых, замещение кальцием Fe^{2+} в позиции M_2 ромбического пироксена и позиции M_4 куммингтонита оказывает заметное влияние на квадрупольное расщепление в ближайших позициях. Так, в геденбергите (где Ca^{2+} замещает Fe^{2+} в позиции M_2) позиция M_1 вызывает значительно меньшее квадрупольное расщепление (0,25 м.м/сек), чем позиция M_1 ромбических пироксенов, аналогично в актинолите (где Ca^{2+} замещает Fe^{2+} в позиции M_4) позиция M_2 вызывает квадрупольное расщепление на 0,9 м.м/сек меньшее, чем позиция M_4 в куммингтоните.

Во-вторых, замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} в позициях M_1 , M_2 и M_3 в куммингтоните и позиции M_1 в ромбическом пироксене понижает квадрупольное расщепление железа соответственно в позициях M_4 и M_2 , но увеличивает квадрупольное расщепление в позиции M_1 ромбического пироксена. В-третьих, замещение Fe^{2+} или Mg^{2+} на Mn^{2+} уменьшает квадрупольное расщепление в оливине, но заметно увеличивает расщепление в позиции M_2 в пироксене.

Полагая, что кристаллическая структура во всех случаях в определенных пределах состава остается той же самой, изменения в квадрупольном расщеплении могут быть связаны с эффективными зарядами на атомах кислорода. В структуре пироксена два ребра каждого кислородного октаэдра M_1 связаны с ребрами двух полиэдров M_2 , а в структуре амфибола два ребра каждого октаэдра M_2 сочленяются с двумя ребрами полиэдра M_4 . Таким образом, эти позиции имеют общие кислороды. Вполне возможно, что увеличение ковалентной связи между металлом и кислородом, может быть с некоторой долей π -связи, вызовет изменение эффективных зарядов на связанных кислородных атомах и повлияет на квадрупольное расщепление. Этот механизм, отчасти связанный с замещением Ca^{2+} и Mg^{2+} , может влиять на изменение квадрупольного расщепления. Позиция M_2 в куммингтоните, окруженная шестью формально отрицательными кислородами, каждый из которых связан с одним атомом кремния, имеет тот же самый спектр, что и позиции M_1 и M_3 , окруженные четырьмя кислородами и двумя гидроксильными ионами, т. е. чувствительность квадрупольного расщепления к изменениям в типах кислорода не слишком большая. Тем не менее небольшое квад-

рупольное расщепление в позиции M_2 в ромбическом пироксене и M_4 в куммингтоните связано с «нейтральными» кислородами, соединяющими два кремния в пироксенах и амфиболовых структурах благодаря возрастанию ковалентной связи.

До сих пор подразумевалось, что градиент поля от более удаленных участков структуры мал. Это, конечно, неточно. Детальные расчеты градиента поля будут проведены, однако в структурах подобного типа возникает много затруднений, что делает на данном этапе такие расчеты практически невозможными.

Ширина линии

За исключением позиции M_2 в актинолите, джиллеспите, андрадите и ставролите, все изученные в настоящей работе атомы железа дают пики с шириной не больше чем на 0,12 мм/сек, превосходящей минимальную ширину линии, возможной при используемой аппаратуре (0,35 мм/сек для источника из нержавеющей стали и 0,24 мм/сек для Pd-источника).

Уширение линии объяснялось ранее [9, 61] для ряда соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} , заметно различная ширина отдельных компонент дублета для соединений Fe^{3+} также наблюдалась некоторыми авторами [3]. Уширение линии в соединениях Fe^{3+} объяснялось релаксационным эффектом [10]. В Fe_2TiO_4 уширение линий было отнесено за счет изменений градиента электрического поля около атомов железа. В этом соединении два неэквивалентных положения A и B . Ионы Fe^{2+} занимают положения A , а Fe^{2+} и Ti^{4+} — положения B . Случайное распределение Fe^{2+} и Ti^{4+} по позициям B должно вызывать значительные изменения в градиенте электрического поля в обоих положениях A и B , приводя к уширению линии. Возможно, что в изученных минералах уширение вызывается как случайным распределением, так и релаксацией. Замещение $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ не уширяет заметно линию, но это может быть следствием очень близкой электроотрицательности ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} . В сложных минералах для Fe^{2+} также возможно уширение [64], и это связывают с низкой магнитной восприимчивостью, вызываемой взаимодействием железо — железо. Для выяснения механизма уширения необходимы детальные температурные измерения. В общем случае для соединений железа, когда получается большая ширина линий и линия не лоренцева, обычно возможно разрешение пика на две или более компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. A b r a h a m s S. C., G e l l e r S., Refinement of the crystal structure of a grossularite garnet, Acta Crystallogr., 11, 437—441, 1958.
2. B a n c r o f t G. M., M a d d o c k A. G., W a r d J., A simple Mössbauer spectrometer, Chem. Ind., 423—425, 1967.
3. B a n c r o f t G. M., M a d d o c k A. G., O n g W. K., P r i n c e R. H., Spectra of chloroferrate (III) compounds, J. Chem. Soc., 723—725, 1966.
4. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., Applications of the Mössbauer effect to mineralogy, Fifth Int. Mineralogical Assoc. Meeting, Symposium I, Ontario, 1967.
5. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., M a d d o c k A. G., Determination of cation distribution in the cummingtonite — grunerite series, Amer. Mineral., 1967.
6. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., M a d d o c k A. G., S t r e n s R. G. J., Cation distribution in anthophyllite from Mössbauer and infrared spectroscopy, Nature, 212, 913—915, 1966.
7. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., H o w i e R. A., Determination of cation distribution in orthopyroxene by the Mössbauer effect, Nature, 213, 1221—1223, 1967.
8. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., S t o n e A. J., Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy, Part 2, Iron silicates of unknown and complex structures, 1967.
9. B a n e r j e e S. K., O' R e i l l y W., G i b b T. C., G r e e n w o o d N. N., Influence on hyperfine field of local variations in inverse spinels, Phys. Lett., 20, 453, 1966.
10. B l u m e M., Magnetic relaxation and asymmetric quadrupole doublets in the Mössbauer Effect, Phys. Rev. Lett., 14, 96—98, 1965.

11. Burnham C. W., Ferrosilite, *Ann. Rept. Geophys. Lab.*, **65**, 285—290, 1966.
12. Burns G., Nuclear quadrupole moment of $\text{Fe}^{57\text{m}}$, *Phys. Rev.*, **124**, 524—526, 1961.
13. Burns R. G., Strens R. G. J., Infrared study of the hydroxyl bands in clinophibolites, *Science*, **158**, 890—892, 1966.
14. Burns R. G., Strens R. G. J., Electronic spectra of the Al — Fe — Mn—Cr Epidotes, *Mineral. Mag.*, **36**, 204—226, 1967.
15. Burns R. G., Clark M. G., Stone A. J., Vibronic polarization in the electronic spectra of gillespite, a mineral containing iron (II) in square-planar coordination, *Inorg. Chem.*, **5**, 1268—1272, 1966.
16. Clark M. G., Bancroft G. M., Stone A. J., Mössbauer spectra and magnetic susceptibility of gillespite, *J. Chem. Phys.*, 1967.
17. Collins R. L., Pettit R., Baker W. A., Jr., Mössbauer studies of iron organometallic complexes III, Octahedral complexes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1001—1010, 1966.
18. Coston C. J., Ingalls R., Drickamer G. H., Mössbauer study of Co^{57} (Fe^{57}) in cobaltous oxide at high pressure, *Phys. Rev.*, **145**, 409—411, 1966.
19. De Coster M., Pollak H., Amelinckx S., A study of Mössbauer absorption in iron silicates, *Phys. Stat. Sol.*, **3**, 283—288, 1963.
20. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., *Rock-Forming Minerals*, Longmans, 1963.
21. Duncan J. F., Golding R. M., Mössbauer studies of chemical bonding, *Quart. Rev.*, **19**, 36—56, 1965.
22. Epstein L. M., Mössbauer isomer shifts of ferrous phenanthroline and related complexes, *J. Chem. Phys.*, **40**, 435—439, 1964.
23. Fischer K. F., A further refinement of the crystal structure of cummingtonite $(\text{MgFe})_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, *Amer. Mineral.*, **49**, 963—982, 1966.
24. Fluck E., The Mössbauer Effect and its applications in chemistry, In *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, editors Emeleus H. J., Sharpe A. G., 433—489, Academic Press, 1964.
25. Frauenfelder H., *The Mössbauer Effect*, W. A. Benjamin Inc., 1962.
26. Fyfe W. S., Carmichael I. S. E., Machin D. J., Low-spin ferrous iron in the iron silicate deerite, *Nature*, **211**, 1389, 1966.
27. Ghose S., Hellner E., The crystal structure of grunerite and observations on the Mg—Fe distribution, *J. Geol.*, **67**, 691—701, 1959.
28. Ghose S., The crystal structure of a cummingtonite, *Acta Crystallog.*, **14**, 622—627, 1961.
29. Ghose S., Mg^{2+} — Fe^{2+} order in an orthopyroxene $\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$, *Z. Krist.*, **122**, 81—99, 1965.
30. Gibb T. C., Greenwood N. N., Chemical applications of the Mössbauer Effect, Part 2, Oxidation states of iron in crocidolite and amosite, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1317—1323, 1965.
31. Gibb T. C., Greenwood N. N., The Mössbauer spectra of the tetrachloroferrate ion, *J. Chem. Soc.*, 6989—6991, 1965.
32. Gibbs G. V., Smith J. V., Refinement of the crystal structure of synthetic pyrope, *Amer. Mineral.*, **50**, 2023—2039, 1965.
33. Grant R. W., Wiedersich H., Muir A. H., Jr., Gonser V., Delgass W. L., Sign of the nuclear quadrupole coupling constants in some ionic ferrous compounds, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1015—1019, 1966.
34. Hanke K., Beiträge zu Kristallstrukturen vom Olivin-Typ, *Beitr. Mineral. Petrol.*, **11**, 535—558, 1965.
35. Herzenberg C. L., Toms D., Mössbauer absorption measurements in iron containing minerals, *J. Geophys. Res.*, **71**, 2661—2677, 1966.
36. Howie R. A., Cell parameters of orthopyroxenes, *Min. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **1**, 213—222, 1963.
37. Ingalls R., Electric-field gradient tensor in ferrous compounds, *Phys. Rev.*, **133**, A787—A795, 1964.
38. Ito T., *X-Ray Studies on Polymorphism*, Maruzen Co., Tokyo, 1950.
39. Ito T., Morimoto N., Sadanga R., On the structure of epidote, *Acta Crystallogr.*, **7**, 53—59, 1954.
40. Johnson C. E., Marshall W., Perlow G. J., Electric quadrupole moment of the 14.4 keV state of Fe^{57} , *Phys. Rev.*, **126**, 1503—1506, 1962.
41. Juurinen A., Composition and properties of staurolite, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A III*, № 47, 1956.
42. Klein C., Jr., Cummingtonite — grunerite series, A chemical, optical and X-ray study, *Amer. Mineral.*, **49**, 963—982, 1964.
43. Mason B., Cummingtonite from Mikonui River, Westland, New Zealand, *Amer. Mineral.*, **38**, 862—865, 1953.
44. Mueller R. F., Compositional characteristics and equilibrium relationships in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation, *Amer. J. Sci.*, **258**, 449—497, 1960.

45. M ö s s b a u e r R. L., Kernresonanzfluorescent von Gammastrahlung in Ir^{101} , Z. Phys., 151, 124—143, 1958.
46. N á r a y - S z a b ó I., The structure of staurolite, VII, Z. Krist., 71, 103—106, 1929.
47. N á r a y - S z a b ó I., S a s v á r i K., On the structure of staurolite $\text{H Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{24}$, Acta Crystallogr., 11, 862—865, 1958.
48. N i c h o l s o n W. J., B u r n s G., Quadrupole coupling constants eqQ/h of Fe^{3+} in several rare earth iron garnets, $\text{R}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, Phys. Rev., 133, A1568 — A1570, 1964.
49. P a b s t A., The crystal structure of gillespite, Amer. Mineral., 20, 372—390, 1943.
50. P o l l a k H., d e C o s t e r M., A m e l i n c k x S., Mössbauer effect in biotite, Phys. Stat. Sol., 2, 1653—1656, 1962.
51. R a b b i t t J. C., A new study of the anthophyllite series, Amer. Mineral., 33, 263—323, 1948.
52. S c h r e y e r W., C h i n n e r G. A., Staurolite — quartzite bands in kyanite quartzite at Big Rock, Rio Arriba Country, New Mexico, Contr. Mineral. Petrol., 12, 223—244, 1966.
53. S h i r a n e G., C o x D. E., R u b y S. L., Mössbauer study of isomer shift, quadrupole interaction and hyperfine field in several oxides containing iron, Phys., Rev., 125, 1158—1165, 1962.
54. S p r e n k e l - S e g e l E. L., H a n n a S. S., Mössbauer analysis of iron in stone meteorites, Geochim. Cosmochim. Acta, 20, 1913—1931, 1964.
55. S t o n e A. J., Appendix to: B a n c r o f t G. M., M a d d o c k A. G., O n g W. K., P r i n c e R. H., Mössbauer spectra of Fe(III) acetylacetonates, J. Chem. Soc., 1967.
56. S t r e n s R. G. J., Optical properties of epidotes, Mineral. Mag., 35, 928—944, 1966.
57. T i l l e y C. E., Paragenesis of anthophyllite and hornblende from the Bancroft area, Ontario, Amer. Mineral., 42, 412—416, 1957.
58. W a r r e n B. E., B r a g g W. L., The structure of diopside $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, Z. Krist., 69, 168—193, 1929.
59. W a r r e n B. E., M o d e l l D. I., The structure of anthophyllite $\text{H}_2\text{Mg}_7(\text{SiO}_3)_8$, Z. Krist., 75, 161—178, 1930.
60. W e r t h e i m G. K., Mössbauer Effect, Principles and Applications, Academic Press, 1964.
61. W i g n a l l J. W. G., Mössbauer line broadening in trivalent iron compounds, J. Chem. Phys., 44, 2462—2467, 1966.
62. Z e e m a n J., Zur Kristallchemie de Granate, Beitr. Mineral. Petrol., 8, 180—188, 1962.
63. Z u s s m a n J., The crystal structure of an actinolite, Acta Crystallogr., 8, 301—308, 1955.
64. B a n c r o f t G. M., B u r n s R. G., S t o n e A. J., Geochim. et Cosmochim. Acta, 32, Nè 5, 547—559, 1968.

Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов. II. Силикаты железа с неизвестной и сложной кристаллической структурой¹

Г. Бенкрофт, Р. Барнс, А. Стоун

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [4] описаны мессбауэровские спектры ряда силикатов железа с известной кристаллической структурой. Проведенные измерения являются опорными данными для железа в известных состояниях окисления, координациях с определенной точечной симметрией в силикатных структурах. В настоящей работе описываются мессбауэровские исследования на силикатных минералах с неизвестной или сложной кристаллической структурой. Изучены минералы: зуссманит, хауит, диирит, два сапфирина и амфибол-крокидолит. Полученные для этих силикатов результаты сопоставляются с данными силикатов с известной кристаллической структурой [4] для получения сведений о состоянии железа в сложных силикатах. Значительная доля информации, полученной в прежних мессбауэровских исследованиях силикатов железа, зависела от разрешения мессбауэровского спектра [2—7]. Это достигалось с помощью анализа спектра на вычислительной машине [22]. В настоящей работе показано дальнейшее развитие и успешное применение расчетных методов для разрешения сложных мессбауэровских спектров.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мессбауэровский спектрометр и экспериментальные методы были описаны ранее [5, 10]. Поглотители готовились из тонкоизмельченных минерала и 2 г перспекса с последующей запрессовкой этой смеси в таблетки толщиной 2 мм. Суммарное содержание «всего железа» в каждой таблетке составляло около 10 мг/см². Эта низкая концентрация гарантировала, что уширение в спектрах не связано с уширением вследствие эффекта «толщины».

В настоящей работе все спектры получены при комнатной температуре, причем на каждый спектр было зарегистрировано не менее $2 \cdot 10^5$ основных отсчетов на канал. Вследствие малого поглощения для желтого сапфирина получено 10^6 отсчетов на канал. Для спектров зуссманита и хауита в качестве источника использовался Co^{57} в нержавеющей стали, для всех остальных спектров применялся Co^{57} в палладии.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

На основе анализа мессбауэровского спектра парамагнитного соединения можно получить два главных параметра: химический сдвиг и квадрупольное расщепление. Результаты, изложенные в предыдущей статье, показывают, что эти два параметра чувствительны к состоянию окисления, электронной конфигурации, координационному числу и симметрии позиции атома железа. Для сравнения характерные данные из работы [4] представлены в табл. 1.

¹ G. M. Bancroft, R. G. Burns, A. J. Stone, Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy, II, Iron silicates of unknown and complex crystal structures, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 32, 547—559, 1968.

Для образцов с шестерной координацией Fe^{2+} химический сдвиг и квадрупольное расщепление уменьшаются с увеличением степени искажения по сравнению с октаэдрической симметрией, в то время как для образцов с шестерной координацией Fe^{3+} квадрупольное расщепление растет, а химический сдвиг уменьшается с увеличением искажения.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры для силикатов железа с известной кристаллической структурой¹

Минерал	Тип железа	Позиция в кристаллической структуре	Приблизительная конфигурация координационной позиции	Химический сдвиг δ , мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек
Fe — Mn-оливин	Fe^{2+}	M_1 и M_2	Октаэдр	1,25—1,27	2,89—3,02
Fe — Mn-оливин	Fe^{2+}	M_1 и M_2	Октаэдр	1,25—1,27	2,89—2,80
Ромбические пироксены	Fe^{2+}	M_1	Октаэдр	1,24—1,27	2,35—2,65
		M_2	Искаженный октаэдр	1,23—1,27	1,91—2,13
Куммингтониты и грюнериты	Fe^{2+}	M_1, M_2, M_3, M_4	Октаэдр	1,23—1,27	2,76—2,90
			Искаженный октаэдр	1,14—1,20	1,50—1,64
Альмандиновый гранат	Fe^{2+}		Искаженный куб	1,40	3,55
Джиллеспит	Fe^{2+}		Плоский квадрат	0,851	0,51
Ставролит	Fe^{2+}		Тетраэдр	1,05	2,29
Андрадитовый гранат	Fe^{3+}		Октаэдр	0,50	0,58
Эпидот	Fe^{3+}		Неправильный октаэдр	0,43	2,01

¹ Данные взяты из [4].² Все химические сдвиги приводятся относительно нулевого значения в мм/сек для нержавеющей стали. Для получения значений относительно нитропруссиды натрия к табличному значению нужно прибавить 0,16 мм/сек.

Площадь под пиком в мессбауэровских спектрах (иногда в сочетании с инфракрасными спектрами) позволяет проводить количественное определение заселенности отдельных позиций в силикатных минералах [3, 5, 7, 8]. Если в структуре железо находится в двух позициях, которые проводят к различным мессбауэровским спектрам, то отношение содержаний железа в этих двух положениях, n_1/n_2 , равно $(1/C \cdot A_2/A_1)$, где площади A_2 и A_1 могут быть непосредственно вычислены из разложенного с помощью вычислительной машины спектра. Для ряда куммингтонит — грюнерит (в котором позиции M_1, M_2, M_3 дают один квадрупольный дублет) константа C для конечного члена ряда грюнерита приблизительно оценивается в 0,90 [5]. Однако для большинства силикатов невозможно получить C из одного спектра без точного значения доли излучения без отдачи для каждого атома железа в структуре. Поскольку для ряда куммингтонит — грюнерит было установлено, что значение C близко к единице, то для приближенной оценки заселенности позиций при вычислениях в этой статье мы полагали $C = 1$ и $A_2/A_1 = n_2/n_1$.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ

Разложение линий, получающихся на выходе спектрометра, на лоренцевские проводилось по способу наименьших квадратов с учетом нелинейной регрессии [22]. Гауссовский метод применялся для каждой линии для получения значений отдельных положений, ширины на полувысоте и площади (интенсивности). Программа минимизирует χ^2 , сумму квадратов отклонений от лучшего разложения, поделенную на дисперсию отдельных отсчетов. Предлагаемая программа — лучший способ оценки параметров с их дисперсионно-ковариантной матрицей, что позволяет рассчитать степень достоверности параметров. Кроме того, программа обеспечивает получение графического изображения разложенного спектра и остаточных отклонений.

С помощью ряда линейных ограничений представляется возможным в процессе разложения связать постоянные параметры в определенные линейные комбинации, что особенно существенно при анализе сложных спектров. Для измельченного поглотителя со случайным распределением отдельных зерен обе линии дублета обычно имеют одинаковую интенсивность. Таким образом, в первой же стадии любого разложения сложного спектра вводится условие одинаковой интенсивности обоих пиков дублета. Использование этого условия для интенсивностей и точный выбор первоначальных параметров обеспечивают инвариантную сходимость разложения. Для спектров из двух и четырех линий в последующем представляется возможным снять это условие равенства интенсивностей, что не мешает разложению сойтись. Для спектра из шести линий в заключительной стадии процесса разложения оказалось необходимым ввести это условие равенства интенсивностей. Для диририта и синего сапфирина потребовалось также введение дальнейших ограничений, касающихся положения линий и их ширины. Это было необходимо только на первых стадиях разложения. Впоследствии, когда эти ограничения были сняты, сходимость осуществлялась удовлетворительно.

Из всех возможных ограничений условие равенства интенсивностей выполняется наиболее удовлетворительно. Для большинства исследованных в предыдущей статье силикатов интенсивности обеих компонент были равны в пределах статистической ошибки, если позиция не была слишком сильно искажена по сравнению с октаэдрической симметрией (например, джиллеспит и позиция M_4 в структуре куммингтонита). Кроме того, точное положение линий и их ширина получаются даже и в том случае, если при использовании условия равенства интенсивности в действительности интенсивности отдельных компонент оказываются не одинаковыми. Так (с точностью $\pm 0,01$ м.м/сек), получены те же самые параметры для куммингтонита, грюнерита, автофиллита и спектров ромбического пироксена как с использованием этого ограничения, так и без него [4].

Однако нужно проявлять большое внимание, когда это условие применяется для плохо разрешенных спектров. В случае диририта получаются два различных способа разложения при объединении внутренних пиков в две различные пары. Эти два способа в табл. 2 обозначаются буквами *a* и *b*. В обоих случаях процесс разложения сходится, однако второй способ (*b*) имеет гораздо лучшие значения χ^2 и поэтому считается приемлемым. Таким образом, в плохо разрешенном спектре трудно наложить это условие на различные пары, в то же время сходимость может произойти при локальном минимуме, который может и не соответствовать лучшему разложению.

Для статистически приемлемого разложения считается, что значение χ^2 должно лежать между 1 и 99% точек распределения χ^2 , т. е. между $(v + 2,2 - 3,3 \sqrt{v})$ и $(v + 2,2 + 3,3 \sqrt{v})$, где v — число степеней свободы — является числом каналов, используемых при разложении спектра, минус число регулируемых параметров в разложенной кривой.

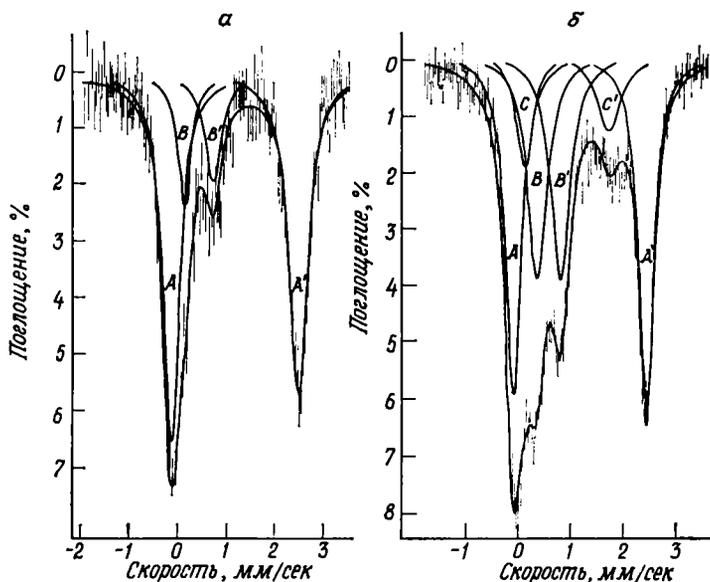
Двадцать каналов из 399 были исключены из-за нелинейности сканирования в области максимальной скорости. Эти каналы соответствовали скоростям ($\pm 3,8$ м.м/сек), находящимся за пределами каких-либо скоростей пиков поглощения. Таким образом, число степеней свободы составляло 371 (379—8) для разложения на два пика, 365 (379—14) для разложения на четыре пика и 362 (379—17) при разложении на шесть пиков с тремя ограничениями по интенсивности. Это приводит к статистически приемлемому верхнему пределу для χ^2 , равному 440 при разложении на два пика и 430 при разложении на четыре и шесть пиков.

Для получения статистически приемлемых значений χ^2 спектрометр должен работать отлично. Поскольку приемлемые значения χ^2 были получены для спектров из двух и четырех линий (табл. 2), постольку несколько завышенные значения для некоторых других спектров могут быть отнесены за счет неаппаратурных эффектов. Во-первых, в спектре обычно невозможно выделить вклад атома железа, если он составляет менее 5% от общей интенсивности спектра. Эта небольшая доля неразрешенного поглощения увеличивает значение χ^2 , превосходящее статистически приемлемый верхний предел более чем на 50 (например, спектр геденбергита в [4]). Во-вторых, для спектра из шести линий необходимо ввести условия равенства интенсивностей. Это ведет к значению χ^2 , превосходящему статистически приемлемый верхний предел. В спектрах куммингтонитов и грюнеритов, состоящих из четырех линий, которые описаны в предыдущей статье,

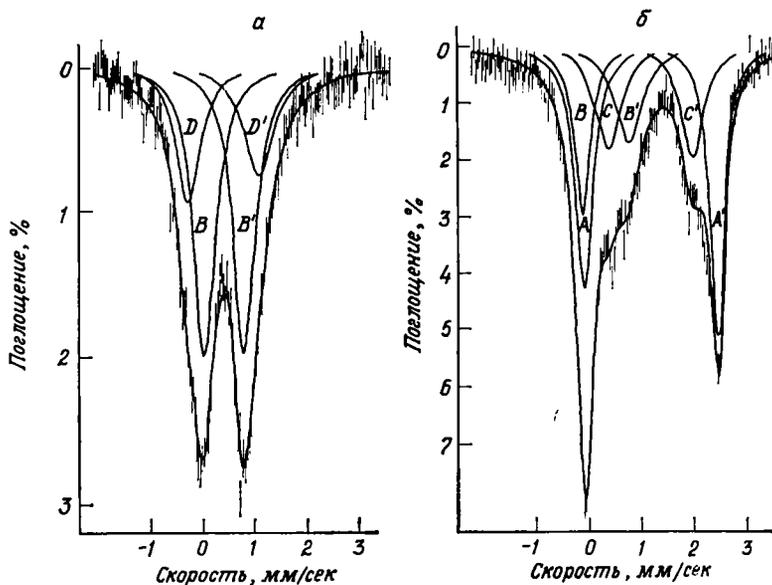
значение χ^2 возрастает более чем на 50 при отказе от этого условия. В-третьих, ряд линий может представлять комбинацию из двух и более тесно перекрывающихся лоренциан (оливины и кумминтонит, предыдущая статья), которые не разрешаются, что приводит к слегка отличной от лоренцевской форме линии. Разрешить эти линии, если их позиции находятся в пределах 0,10 м.м/сек, невозможно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассчитанные на вычислительной машине мессбауэровские спектры хауита и дирифта, двух сапфиринов и крокидолита, святых при комнатной температуре, показаны на фиг. 1, 2 и 3. Мессбауэровские параметры, получен-



Ф и г. 1. Мессбауэровские спектры, рассчитанные на вычислительной машине.
а — хауита и б — дирифта из Лейтонвилла, Калифорния



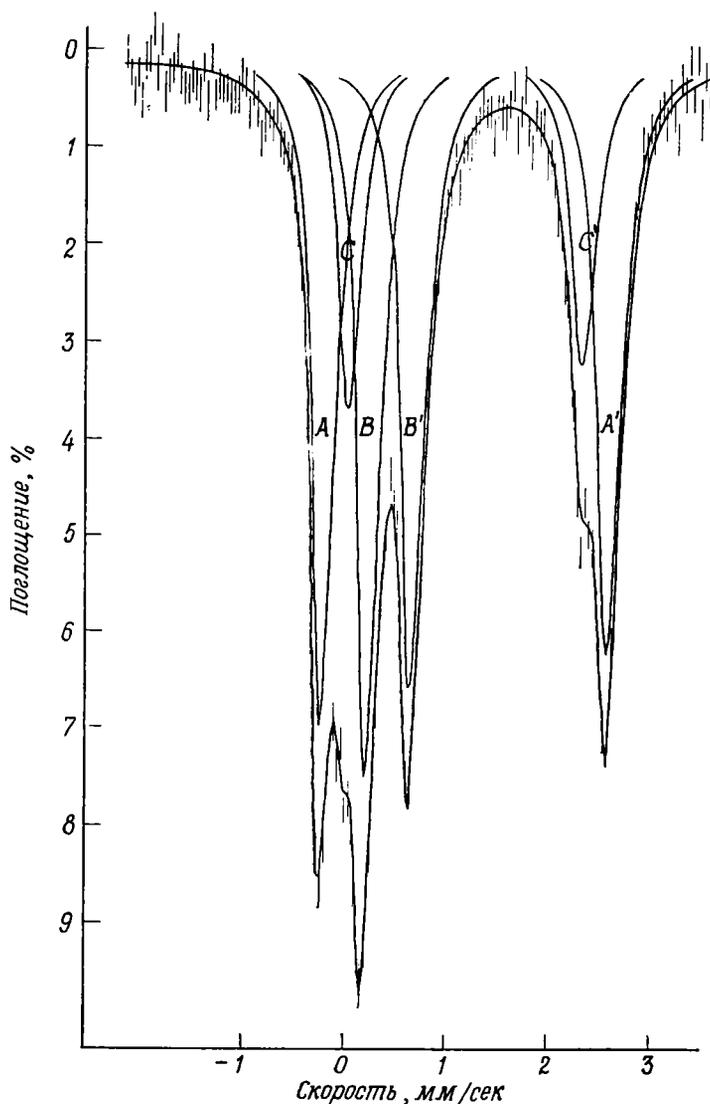
Ф и г. 2. Мессбауэровские спектры, рассчитанные на вычислительной машине.
а — желтого сапфирина из Маунтен-Хилла, Танзания; б — голубовато-зеленого сапфирина из Лаккер-топпен, Гренландия.

Мессбауэровские параметры для силикатов железа с неизвестной и сложной кристаллической структурой

Минерал	λ^{2+}	Поглощение ионами Fe^{2+}															
		Пики А и А1					Пики С и С1					Пики В и В1					
		Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Ширина, мм/сек	Площадь (отсчет × число каналов) мм/сек	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Ширина, мм/сек	Площадь (отсчет × число каналов) мм/сек	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Ширина, мм/сек	Площадь (отсчет × число каналов) мм/сек	Химический сдвиг, мм/сек	Квадрупольное расщепление, мм/сек	Ширина, мм/сек	Площадь (отсчет × число каналов) мм/сек
Зуссманит	336	1,24	2,77	0,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,49	0,59	0,48	0,36
Хауит	443	1,27	2,81	0,40	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	0,54	0,59	0,48	1,90
Диирит (а)	469	1,22	2,57	0,37	2,37	1,11	1,40	0,41	0,60	0,42	0,41	0,82	0,40	0,40	0,78	0,52	3,50
Диирит (б)	445	1,22	2,57	0,37	2,36	0,96	1,64	0,60	0,60	0,55	0,55	0,84	0,37	0,46	0,48	1,89	2,77
Сапфирин (голубой)	533	1,25	2,57	0,40	4,37	1,23	1,62	0,42	0,42	0,42	0,42	2,69	0,40	0,87	0,65	0,65	2,77
Сапфирин (желтый)	424	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,37	1,37	0,73	0,73	2,50
Крокидолит	462	1,23	2,83	0,29	2,13	1,20	2,32	0,29	0,29	0,29	0,29	1,18	0,47	0,43	0,59	0,29	2,27

1. Параметры для пиков D и D1 на фиг. 2, а.

Примечание. Ошибка в химических сдвигах, квадрупольных расщеплениях и ширине линий 0,02 мм/сек, за исключением спектра диирита и голубого сапфирина, для которых она составляет 0,03 мм/сек. Все химические сдвиги отнесены к нулевому значению для нержавеющей стали. Для перевода их в значения относительно нитропруссиды натрия к табличному значению нужно прибавить 0,16 мм/сек.



Ф и г. 3. Мессбауэровский спектр кроцидолита из Лейтонвилла, Калифорния, рассчитанный на вычислительной машине.

ные из спектров, приведены в табл. 2; там же имеются значения χ^2 для лучших разложений на лоренцевские составляющие. Химические сдвиги отнесены к источнику из нержавеющей стали. Все ошибки в химических сдвигах, квадрупольных расщеплениях и ширине линии составляют $\pm 0,02$ мм/сек. Если других условий нет, указанная ширина является средней из ширины двухкомпонентного пика дублета, составляющие которого одинаковы в пределах статистической ошибки. Если это не так, ширина приводится для обоих пиков. Ширина пика при большей скорости стоит первой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зусманит, хаут и диирит

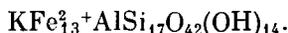
Три новых минерала — зусманит, хаут и диирит — были открыты в последнее время в метаморфических сланцах, кремнисто-железистых породах и загрязненных примесями известняках Францисканской формации

в Калифорнии [1]. Недавно была описана структура зуссманиита [17], структуры хауита и диирита в настоящее время изучаются (личное сообщение Боуна; личное сообщение Мак-Ки).

Зуссманиит. Зуссманиит обнаружен в шлифах в виде таблитчатых бледно-зеленых кристаллов; плеохроирующих в бесцветных и светло-зеленых тонах. Состав зуссманиита, рассчитанный исходя из 56 кислородных атомов, следующий [1]:

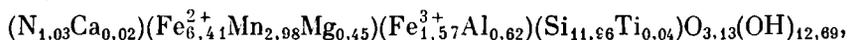


или приближенно

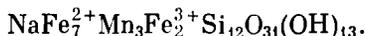


Мессбауэровский спектр состоит из простого квадрупольного дублета с химическим сдвигом 1,24 мм/сек и квадрупольным расщеплением 2,77 мм/сек. Небольшое количество Fe^{3+} (1% общего количества железа) в этом спектре не разрешается. Значения химического сдвига и квадрупольного расщепления сопоставимы с таковыми для железа в фаялите, в позиции M_1 ромбического ферросилита и позиции (M_1 , M_2 , M_3) грюнерита, указывая тем самым на то, что высокоспиновые ионы Fe^{2+} в зуссманиите находятся в шестерной координации. Координационное положение заметно не искажено по отношению к октаэдрической симметрии. Эти результаты совпадают с предварительными структурными данными [17], показывающими, что зуссманиит содержит непрерывные слои кислородных октаэдров с ионами Fe^{2+} между слоями связанных SiO_4 -тетраэдров. Три структурно-различных типа Fe^{2+} не разрешаются.

Хауит. Хауит встречается в темно-зеленых пластинчатых кристаллах. В шлифе плеохроирует от золотисто-желтых до темно-сиренево-серых и тускло-зеленых тонов. Формула, рассчитанная исходя из 44 кислородных атомов, следующая [1]:



или приближенно



Таким образом, в хауите железо находится в обоих состояниях окисления. Пластинчатая форма минерала и совершенная спакность указывают на то, что его структура содержит силикатные цепочки или ленты, параллельные оси c (Боун, личное сообщение).

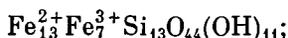
Мессбауэровский спектр (фиг. 1, а) состоит из двух типов квадрупольных пар с отношением интенсивности, приближенно составляющим 3 : 1. Химический сдвиг и квадрупольное расщепление внешних пиков (A , A^1) близко совпадает с железом в магнезиально-железистых оливинах (табл. 1), т. е. высокоспиновые ионы Fe^{3+} располагаются в приближенно правильной октаэдрической координации.

Часть общей площади под пиками, обязанная поглощению ионов Fe^{3+} , составляет 0,24, что соответствует доле трехвалентного железа. Согласно химическому анализу, эта доля составляет 0,20.

Диирит. Диирит встречается в иглообразных кристаллах, которые в шлифе выглядят черными или темно-коричневыми. Состав диирита, рассчитанный на основе 55 атомов кислорода, следующий [13]:



или приближенно



следовательно, в диирите присутствуют ионы железа в обоих валентных состояниях и доля ионов Fe^{3+} составляет 0,37.

Рассчитанный с помощью вычислительной машины спектр (фиг. 1, б) состоит из двух отчетливых, симметрично смещенных квадрупольных дублетов (пики A и A^1 ; пики B и B^1) и третьего, несимметричного дублета (пики C и C^1). Мессбауэровские параметры для этих дублетов приведены в табл. 2. Процесс разложения сходится также и для разложения (а), которое заметно отличается параметрами от лучшего способа разложения (б) и имеет меньшее значение χ^2 (табл. 2).

Ранее отмечалось, что химический сдвиг, так же как и квадрупольное расщепление для Fe^{2+} , уменьшается с увеличением степени искажения относительно октаэдрической симметрии; одновременно химический сдвиг уменьшается, а квадрупольное расщепление увеличивается с увеличением степени искажения позиции Fe^{3+} . Параметры пиков A и A^1 в спектре диририта свидетельствуют, что ионы Fe^{2+} в его структуре находятся в несколько более искаженной шестерной координации по сравнению со структурой зусманита и хауита. Параметры пиков B и B^1 указывают на то, что шестерная координация вокруг позиции иона Fe^{3+} в диририте несколько меньше искажена, чем таковая в структуре хауита. Химический сдвиг для пиков C и C^1 , соответствующий способу разложения (б) в табл. 2, ниже, чем для любого другого соединения железа (часть I) с шестерной координацией, и несколько уступает химическому сдвигу для тетраэдрических ионов Fe^{2+} в ставролите (табл. 1) и шпинели [19, 20]. Отсюда пики C и C^1 могут быть приписаны ионам Fe^{2+} в четырехкоординационной позиции, которая заметно искажена по сравнению с тетраэдрической симметрией. Мессбауэровский спектр диририта, измеренный при $80^\circ K$, хорошо согласуется с такой интерпретацией. Химический сдвиг и квадрупольное расщепление для каждого дублета составляли: пик A и A^1 — 1,43 и 2,75 мм/сек; пик B и B^1 — 0,65 и 0,75 мм/сек; пик C и C^1 — 1,20 и 2,71 мм/сек. Температурная зависимость параметров для пиков A и A^1 и B и B^1 , обязанных иону железа в октаэдрическом окружении, находится в обычных для октаэдрических соединений пределах [15]. Аналогично температурная зависимость химического сдвига и квадрупольного расщепления пиков C и C^1 соответствует таковой для тетраэдрически скоординированного иона железа, как и в шпинели [19, 20].

Хотя незначительные количества железа и могут находиться в других позициях в структуре диририта, однако проведенные в настоящей работе исследования не подтверждают предположения о наличии низкоспинового железа (II) в структуре диририта [13]. Если бы изоморфная часть низкоспинового железа (II) присутствовала, то в мессбауэровских спектрах наблюдался бы пик или пики с химическим сдвигом, близким к 0 мм/сек (часть I). Довольно большая ширина пиков C и C^1 может быть вызвана взаимодействием $Fe - Fe$ и, вероятно, связана с низкой магнитной восприимчивостью, наблюдавшейся Кармайклем и др. [13]. Было установлено (Стернс, личное сообщение), что отмечаемый в диририте ферромагнетизм связан со спинами Fe^{3+} , параллельными в пределах данного слоя структуры и антипараллельными относительно смежных слоев. Подобные же широкие пики наблюдались и в спектрах ферромагнитных $FeTiO_3 - 2 - Fe_2O_3$ [21].

Общее содержание железа в диририте в форме Fe^{3+} (по данным химического анализа) составляет 0,37. Это очень хорошо согласуется с той частью площади пиков, которая обязана поглощению Fe^{3+} 0,37 в спектре, снятом при комнатной температуре, и 0,35 в спектре при температуре жидкого азота. Для пиков от двух типов ионов Fe^{2+} A_c ($A_c + A_a$) = 0,26 и n_c = 300, т. е. 3,00 ионов Fe^{2+} , приходящихся в диририте на формульную единицу, занимают искаженную тетраэдрически скоординированную позицию. Поскольку ионы Mn^{2+} предпочитают более искаженную позицию в кумингтоните и структуре ромбических пироксенов [3, 5], постольку большинство из 1,34 ионов Mn^{2+} также могут занимать искаженную четверную

позицию. Таким образом, в структуре дириита три или четыре позиции на формульную единицу соответствуют искаженной четверной координации.

Сапфирин. Кристаллическая структура сапфирина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4\text{O}_6\text{SiO}_4$ неизвестна, однако она исследуется д-ром С. Г. Флитом в Кембридже. Химический анализ сапфиринов [14] показывает, что Mg^{2+} и Al^{3+} преобладают над ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Большинство сапфиринов плеохроирует в голубых тонах, свидетельствуя об октаэдрической координации ионов Fe^{2+} . Однако Мак-Ки [18] описал желтый сапфирин из Маунтен-Хилла, Танзания, со sdвоенной осью *b*. Флит (личное сообщение) показал, что ионы кислорода в сапфирине находятся в плотнейшей упаковке, близкой к кубической. Естественно предположить, что небольшие катионы (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) находятся в четверной координации, а Mg^{2+} , Fe^{2+} и, возможно, ионы Al^{3+} и Fe^{3+} — в шестерной координации между плотно упакованными слоями. Мак-Ки [18] также показал, что Si^{4+} и Al^{3+} в четверных позициях, а Al^{3+} и Mg^{2+} в шестерных располагаются упорядоченно, что приводит к большим размерам элементарной ячейки в сапфирине из Маунтен-Хилла.

Мессбауэровские исследования проводились на двух сапфиринах: голубовато-зеленоватом образце из Лаккертоппена, Гренландия (Кембридж № 70918), содержащем 2,69 вес. % FeO и 1,00 вес. % Fe_2O_3 (аналитик Скун), и желтом сапфирине из Маунтен-Хилла (Кембридж № JN 2800), в котором, согласно [18], содержится 1,73 вес. % FeO и 3,74 вес. % Fe_2O_3 .

Спектр желтого сапфирина (фиг. 2, *a*) состоял из двух широких пиков, однако разложение на два пика давало неудовлетворительную величину χ^2 . Разложение же на четыре линии увеличивало значение χ^2 приблизительно на 100 и приводило к статистически приемлемой величине. Два дублета *B* и *B*¹ и *D* и *D*¹ могут быть отнесены за счет ионов Fe^{3+} в различных тетраэдрических позициях в структуре сапфирина. Химический сдвиг для каждого дублета (табл. 2) заметно ниже, чем для ионов Fe^{3+} в шестерной координации в изученных силикатных минералах. Хотя в предыдущей статье для силикатов и не проводилось исследования Fe^{2+} в четверной координации, однако в спектрах соединений, содержащих FeCl_4 и FeCl_6^{3-} [9], химический сдвиг для тетраэдрически скоординированных позиций железа несколько меньше. Следует отметить, что ионы Fe^{2+} , находящиеся в силикатах в четверной координации, также обладают меньшим химическим сдвигом, чем ионы Fe^{2+} в шестерной координации (табл. 1).

Пики, обязанные ионам Fe^{2+} , в мессбауэровских спектрах желтых сапфиринов не наблюдались, т. е. количество двухвалентного железа составляет менее 5% общего содержания железа и химический анализ в работе [18] ошибочен. Это предположение подтвердилось, и Fe^{2+} при повторном химическом анализе (Мак-Ки, личное сообщение) не было обнаружено.

Лучше всего спектр голубовато-зеленого сапфирина разложить на три дублета (фиг. 2, *b*). Внутренние четыре пика имеют сравнимую интенсивность, поэтому без дополнительных сведений сгруппировать попарно пики не представляется возможным. Тем не менее пики *B* и *B*¹ имеют параметры, близкие к параметрам пиков *B* и *B*¹ в спектре желтого сапфирина. Это подтверждает, что попарная группировка пиков, показанная на фиг. 2, *b*, выполнена правильно. Мессбауэровские параметры (табл. 2) свидетельствуют, что ионы Fe^{2+} находятся в двух различного типа шестерных координациях и одна из позиций более искажена, чем другая. Другими словами, параметры пиков *A* и *A*¹ близки к соответствующим величинам для позиции *M*₁ ромбического пироксена, а параметры для пиков *C* и *C*¹ сопоставимы с характеристиками Fe^{3+} в позиции *M*₄ куммингтонита. Незначительную величину химического сдвига для пиков *B* и *B*¹ можно сравнить с ионом Fe^{3+} в четверной координации. Низкое значение χ^2 указывает на присутствие в мессбауэровском спектре желтого сапфирина дополнительных неразрешенных пиков,

возможно соответствующих D и D^1 (фиг. 2, а), обязанных другим ионам Fe^{3+} в четверной координации.

Часть площади пика, соответствующая поглощению ионов Fe^{3+} , составляет 0,28, что также хорошо соответствует цифре 0,25, которая следует для ионов Fe^{3+} из данных химического анализа.

В общем мессбауэровские параметры свидетельствуют по меньшей мере о четырех кристаллографически различных позициях в структуре сапфирина, занятых ионами железа. Ионы Fe^{2+} находятся в двух позициях с шестерной координацией, а ионы Fe^{3+} занимают две позиции с четверной координацией. Одно из положений с шестерной координацией существенно искажено по сравнению с октаэдрической симметрией. По аналогии с расположением по позициям в структуре куммингтонита [5] возможно, что ионы Fe^{2+} в структуре сапфирина предпочитают более искаженную шестерную координацию. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают положение, высказанное в работе [18] о том, что ионы Fe^{3+} распределяются по четверным позициям, а ионы Fe^{2+} по шестерным.

Крокидолит. Кристаллическая структура крокидолита — слоистого амфибола — была изучена на образце из Боливии [24], состав которого $(Na_{1,38}K_{0,13}Ca_{0,17}Mg_{3,06}Fe_{7,48}^{2+}Fe_{1,66}^{3+}Al_{0,11})Si_{7,94}O_{22}(OH)_2$. Установлено, что ионы Na^+ вместе с подчиненным количеством K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} заполняют позиции M_4 , ионы Fe^{3+} — преимущественно позиции M_2 и ионы Fe^{2+} и Mg^{2+} распределяются между позициями M_1 и M_3 амфиболовой структуры. Эти утверждения, сделанные для крокидолита из Боливии, в целом были недавно подтверждены данными ИК-спектроскопии [11].

Проведенные ранее мессбауэровские исследования были выполнены на крокидолите из Южной Африки [16] и Западной Австралии [23]. В настоящей работе измерения проводились на крокидолите из Лейтонвилла, Калифорния (Кембридж № 93720), который соответствовал следующей химической формуле (аналитик Скун): $(Na_{1,85}Ca_{0,14}K_{0,01})(Mg_{0,30}Fe_{2,76}^{2+}Mn_{0,04})(Fe_{1,93}^{3+}Al_{0,03})Si_{7,49}O_{22}(OH)_{2,34}$. Мессбауэровский спектр показан на фиг. 3. В нем три широких квадрупольных дублета, два из которых возникают вследствие поглощения ионами Fe^{2+} (пики A и A^1 и пики C и C^1) и один — ионами Fe^{3+} (пики B и B^1). Часть площади пика от поглощения ионов Fe^{3+} составляет 0,41, что идентично с долей ионов Fe^{3+} в общем количестве железа согласно данным химического анализа. Отношение площадей под пиками, обязанных поглощению ионов Fe^{2+} , указывает, что 1,78 Fe^{2+} на формульную единицу дает вклад в пики A и A^1 , а 0,98 Fe^{2+} — в пики C и C^1 .

Анализ валентных частот гидроксила в инфракрасном спектре крокидолита из Лейтонвилла [11] приводит к следующему распределению катионов (на формульную единицу): позиции ($M_1 + M_3$): $Fe^{2+} = 2,53$; $Fe^{3+} = 0,20$; $Mg^{2+} = 0,27$; позиция M_2 : $Fe^{2+} = 0,23$; $Fe^{3+} = 1,73$; $Mg^{2+} = 0,03$. Кроме того, было установлено, что позиция M_1 предпочтительна для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} по сравнению с позицией M_3 . Эти результаты совместно с данными по площадям в мессбауэровском спектре показывают, что единственно возможное отнесение пиков для крокидолита из Лейтонвилла следующее: пики A и A^1 соответствуют Fe^{2+} в позиции M_1 ; пики C и C^1 — Fe^{2+} в позициях ($M_2 + M_3$). Подобная же расшифровка на основании отношения позиций M_1 к позициям M_3 была предложена и для мессбауэровского спектра крокидолита из Западной Австралии.

Сочетание данных инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии дает следующий характер заселенности в крокидолите из Лейтонвилла (на формульную единицу):

Позиция M_1 : $Fe^{2+} = 1,78$;	$Fe^{3+} \geq 0,14$;	$Mg^{2+} \leq 0,8$
Позиция M_2 : $Fe^{2+} = 0,23$;	$Fe^{3+} = 1,73$;	$Mg^{2+} = 0,03$
Позиция M_3 : $Fe^{2+} = 0,75$;	$Fe^{3+} \leq 0,06$;	$Mg^{2+} > 0,19$

ВЫВОДЫ

В настоящей работе показан метод, с помощью которого эффект Мессбауэра может использоваться для кристаллоструктурных определений и объяснения кристаллохимии силикатов железа. Полученные с помощью вычислительной машины параметры мессбауэровских спектров, когда они сопоставляются с соответствующими данными для железа в силикатах с известной структурой, могут служить для определения состояния окисления и электронной конфигурации ионов железа, а также указывать координационное число, симметрию и искажение позиции этих ионов в силикатах с неизвестной кристаллической структурой. Площади в мессбауэровских спектрах могут быть использованы для определения количества ионов железа каждого сорта в структуре, ответственных за поглощение.

Зуссманит, хаунит, диирит, сапфирин и крокидолит содержат только высокоспиновое железо. В зуссманите и хауните ионы Fe^{2+} находятся в октаэдрической координации, а в сапфирине — два типа ионов Fe^{2+} в шестерной координации, один из которых находится в сильно искаженной октаэдрической позиции. Диирит содержит четырех- и шестикоординированное Fe^{2+} . Ионы Fe^{3+} в хауните и диирите обнаружены в октаэдрической координации, а в сапфиринах два типа ионов Fe^{3+} входят в четверную координацию. Части площадей пиков от поглощения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в мессбауэровских спектрах хаунита, диирита, сапфирина и крокидолита хорошо соответствуют результатам химического анализа.

Площади в мессбауэровском спектре крокидолита вместе с интенсивностью пиков в ИК-спектрах позволили определить распределение ионов Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} в структуре. Ионами Fe^{3+} обогащается позиция M_2 , однако в небольшом количестве они присутствуют также и в позициях M_1 и M_3 с относительным обогащением позиции M_1 по сравнению с M_3 . Большинство ионов Fe^{2+} занимают позиции M_1 и M_3 с относительным обогащением позиции M_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Agrell S. O., Bown M. G., McKie D., Deerite, howieite and zussmanite, three new minerals from the Franciscan of the Laytonville District, Mendicino Co., California, Amer. Mineral., 50, 278, 1968.
2. Bancroft G. M., Burns R. G., Applications of the Mössbauer effect to mineralogy, Fifth Int. Mineralogical Assoc. Meetings (Cambridge), Symposium I, Chemical Bonding in Minerals, 1966.
3. Bancroft G. M., Burns R. G., Howie R. A., Determination of cation distribution in orthopyroxene by the Mössbauer effect, Nature, 213, 1221—1223, 1967.
4. Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G., Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy, I. Iron silicates of known crystal structure, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 2219—2246, 1967a.
5. Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G., Determination of cation distribution in the cummingtonite — grunerite series, Amer. Mineral., 52, 1009—1026, 1967b.
6. Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G., Oxidation state of iron in neptunite from Mössbauer spectroscopy, Acta Crystallogr., 22, 934, 1967c.
7. Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G., Strens R. G. J., Cation distribution in anthophyllite from Mössbauer and infrared spectroscopy, Nature, 212, 913—915, 1966a.
8. Bancroft G. M., Quantitative estimates of site populations in an amphibole by Mössbauer Effect, Phys., Lett., 26A, 17—18, 1967.
9. Bancroft G. M., Maddock A. G., Ong W. K., Prince R. H., Spectra of chloroferrate III compounds, J. Chem. Soc., 723—725, 1966.
10. Bancroft G. M., Maddock A. G., Ward J., Chem. Ind., 423—425, 1965.
11. Burns R. G., Prentice F. J., Distribution of iron cations in the crocidolite structure, Amer. Mineral., 53, 1968.
12. Burns R. G., Strens R. G. J., Infrared study of the hydroxyl band in clin amphiboles, Science, 153, 890—892, 1966.
13. Carmichael I. S. E., Fyfe W. S., Machin D. J., Low spin ferrous iron in the iron silicate deerite, Nature, 211, 1389, 1966.
14. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., Rock-Forming Minerals, 5 vols, Longmans, 1963.

15. Fluck E., The Mössbauer effect and its applications in chemistry, In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, editors Emeleus H. J., Sharpe A. G., 6, 433—489, 1964.
16. Gibb T. C., Greenwood N. N., Chemical applications of the Mössbauer effect, Part 2, Oxidation states of iron in crocidolite and amosite, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1317—1323, 1965.
17. Lopes-Vieira A., Zussman J., The crystal structure of the mineral zusmanite, *Mineral. Mag.*, 36, 292—293, 1967.
18. McKie D., Order — disorder in sapphirine, *Mineral. Mag.*, 33, 635—645, 1963.
19. Rossiter M. J., The Mössbauer spectra of some spinel oxides containing iron, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 775—779, 1965.
20. Rossiter M. J., Mössbauer absorption in some ferrous spinels, *Phys. Lett.*, 21, 128, 1966.
21. Ruby S. L., Shirane G., Magnetic anomaly in the $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system by the Mössbauer effect, *Phys. Rev.*, 123, 1239—1240, 1961.
22. Stone A. J., Appendix to: Bancroft G. M., Maddock A. G., Ong W. K., Prince R. H., Mössbauer spectra of Fe(III) acetylacetonates, *J. Chem. Soc.*, A, 1966—1971, 1967.
23. Whitfield H. J., Freeman A. G., Mössbauer studies of amphiboles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 903—914, 1967.
24. Whittaker E. J. W., The structure of Bolivian crocidolite, *Acta Crystallogr.*, 2, 312—317, 1949.

Оценка химической связи в силикатных минералах по рентгеновским эмиссионным спектрам¹

Ч. Додд, Г. Глен

ВВЕДЕНИЕ

Многие нерешенные структурные задачи минералогии и кристаллографии связаны или с вопросами привязки катионов к различным возможным кристаллографическим положениям, или с определением координационных чисел отдельных катионов, или с природой некоторых типов химической связи, или с другими подобными неоднозначными структурными вопросами, которые не могут быть решены с помощью одних только дифракционных данных. При решении таких проблем дополнительная информация часто оказывается полезной. К наиболее действенным добавочным методам относятся оптическая спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, спектроскопия магнитного резонанса и рентгеновская спектроскопия. Рентгеновская спектроскопия, пожалуй, в последние годы все меньше привлекает внимание минералогов, столкнувшихся с ограничениями рентгеновского кристаллографического Фурье-анализа. Однако она обладает большими возможностями, так как позволяет в принципе выяснить электронную структуру отдельных элементов в соединениях, а рентгеновский спектр элемента является функцией его усредненного ближайшего окружения. У мессбауэровской спектроскопии специфика подобна, но она может применяться лишь к железу и еще нескольким элементам, не представляющим особого интереса.

В предыдущих работах мы исследовали возможность применения теории молекулярных орбит (МО) для интерпретации расщепления спектральных линий как в рентгеновских спектрах поглощения [7], так и в рентгеновских спектрах излучения кристаллических [3] и аморфных твердых тел [4]. Мы нашли, что теория МО в сочетании с зонной теорией и использованием моделей известных кристаллических структур (включая модели орбиталей) позволяет приписывать наблюдаемые пики определенным электронным переходам. Теория МО сначала была применена для интерпретации молекулярных связей в органических соединениях. И хотя тогда теория МО служила для описания коротких связей между ближайшими соседями, она оказалась весьма полезной для изучения в первом приближении химических связей в соединениях с кислородом, таких, например, как породообразующие минералы. Вся богатейшая рентгеновская структурная информация, касающаяся силикатов, может быть, таким образом, привлечена для интерпретации рентгеновских спектров, особенно спектров рентгеновской K_{β} -полосы кремния и алюминия. Этим способом можно наблюдать примесь π -связи в окислах и связывать стабильность Si — O- и Al — O-связей в отдельных структурах со стабильностью связей в SiO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или других подходящих эталонных структурах. Данная статья — первая попытка применить рентгеновскую спектроскопию к минералогии.

¹ Ch. G. D o d d, G. L. G i l e n, A survey of chemical bonding in silicate minerals by X-ray emission spectroscopy, *Am. Min.*, 54, 1299, 1969.

Экспериментальная часть

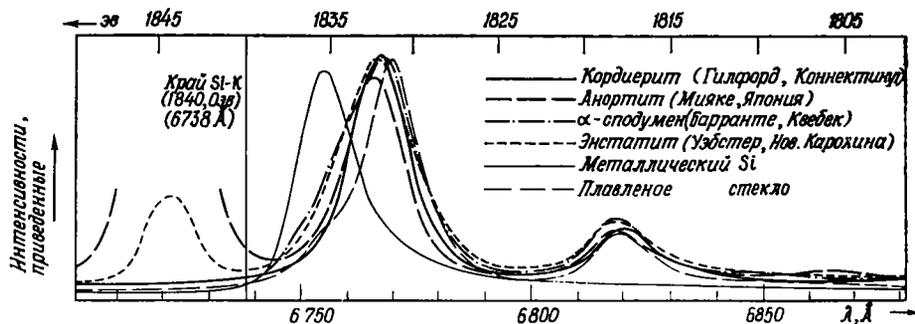
Использовавшаяся в данном эксперименте методика описана ранее [3]. Измерение рентгеновских спектров излучения проводилось с помощью электронного микросонда. Образцы приготавливались в виде плоскопараллельных шлифов, полировались с помощью 1 мкм и 1/4 мкм алмазной пасты и покрывались углеродной пленкой толщиной 200 Å (как для обычных анализов на электронном микросонде); но поверхность образцов оставалась от осительно большой — от 5 до 10 мм в диаметре. Электронный пучок, использовавшийся для возбуждения, часто дефокусировался настолько, что диаметр поперечного сечения составлял 200—300 мкм, а полный ток через образец увеличивался, чтобы обеспечить достаточную пиковую интенсивность рентгеновского излучения, необходимую для нормального сканирования спектра. Плотность тока, проходящего через образец, была сведена к минимуму дефокусировкой пучка. Иногда электронное сканирование пучка осуществлялось по линии на поверхности образца, параллельной оси круга Роуланда (или оси вращения анализируемого кристалла). Перегревание образца (проблема, с которой, например, сталкиваются при измерении спектра K β -полосы алюминия в образцах с умеренным содержанием алюминия) уменьшалось за счет механического перемещения образца во время измерения под электронным пучком со скоростью от 20 до 200 мкм/мин. Отсюда ясно, почему нужна большая поверхность образца.

Следуя опыту, накопленному в предыдущих работах, мы использовали стандартные потенциал электронного пучка (20 кэВ) и кристалл-анализатор (ADP). Еще предпочтительнее кристаллы РЕТ с повышенной дисперсией. Калибровка длин волн осуществлялась по известному образцу. Для K-спектра алюминия использовалось K α_1 -излучение титана в третьем порядке, а также неразрешенный K $\alpha_{1,2}$ -дублет металлического алюминия. Для кремния использовался третий порядок K α_1 -излучения хрома и неразрешенный K $\alpha_{1,2}$ -дублет металлического кремния. Для калибровки всех длин волн применялись новые, уточненные таблицы рентгеновских длин волн Бирдена [1]:

Образцы минералов были подобраны так, чтобы они включали каркасные и цепочечные силикаты, а также пирросиликаты и ортосиликаты. Образец кордиерита из Гилфорда, Коннектикут, был безусловно предоставлен Гиббсом, и этот образец аналогичен тому же материалу, для которого Гиббс получил полные кристаллографические данные [5]. Образец анортита из Мияке (Япония) сходен с материалами, исследованными Риббе и Мегу [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Типичные рентгеновские спектры излучения представлены на фиг. 1, 2, 3 и 4 в статье [3]. «Диagramмные» линии и различные «недиagramмные» или «сателлитные» линии K α - и K β -серий указаны на фиг. 1 этой статьи на трех



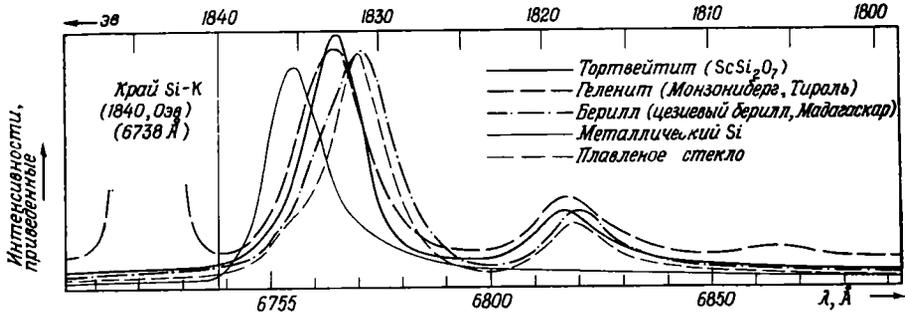
Фиг. 1. K β -излучение кремния в рентгеновских эмиссионных спектрах каркасных силикатов, а также в кремниевых спектральных эталонах, металлическом кремнии и плавленом кремнеземе (20 кэВ, ADP-кристалл).

спектрах, относящихся к Mg, Al и Si. На фиг. 1 данной статьи представлены только спектры K β -полосы (включая K β' -сателлиты) для кремниевых «стандартов», металлического кремния и плавленого силикатного стекла (тонкие линии) наряду с такими же кривыми K β -полос для двух каркасных силикатов, кордиерита и анортита, и двух цепочечных силикатов, α -сподумена и энстатита.

По отношению к SiO $_2$, использованному в качестве эталона, в предыдущей работе было найдено, что главные пики K β -полосы кристобалита, триди-

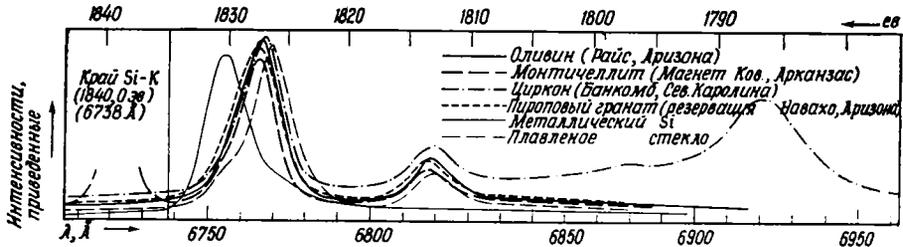
мита, кварца и плавяного кварцевого стекла совпадают в пределах разрешения, даваемого электронным микроанализатором. Такие же результаты получил Лагер [8], применивший высокоразрешающий спектрометр.

На фиг. 2 представлен спектр К β -полосы кремния для структур пиросиликатов (типа Si₂O₇) тортвейтита и геленита, а также спектры для каркасного (Si₆O₁₈-типа) силиката берилла [6]. На фиг. 3 даны спектры ортосиликатов (структур с изолированными SiO₄-группировками) оливина, монтичеллита, циркона и пиропового граната. В спектр циркона включена также



Фиг. 2. К β -излучение кремния в рентгеновских эмиссионных спектрах пиросиликатов, каркасных силикатов, берилла и кремниевых эталонов (20 кэв, АДР-кристалл).

L1-полоса циркония, длина волны которой настолько близка к длине волны SiK β -полосы, что не может быть отделена от нее даже с помощью амплитудного дискриминатора. Другие спектральные линии на фиг. 1, 2 и 3 относятся ко второму порядку Ca — K $\alpha_{1,2}$ -излучения в спектрах анортита и энстатита на фиг. 1, в спектре геленита на фиг. 2 и в спектре монтичеллита на фиг. 3.

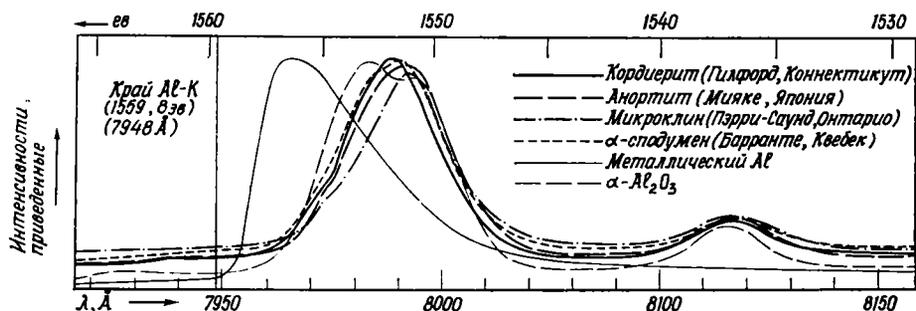


Фиг. 3. К β -излучение кремния в рентгеновских эмиссионных спектрах ортосиликатов и кремниевых эталонов (20 кэв, АДР-кристалл).

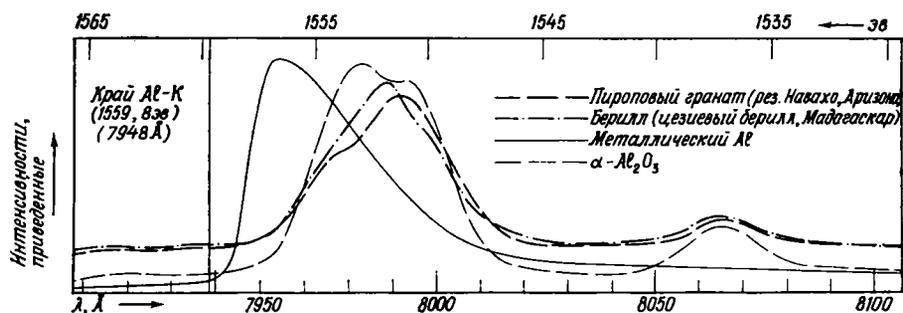
Используя амплитудный дискриминатор, можно отделить этот последний дублетный пик для изучавшегося образца энстатита, но более высокие концентрации кальция делают эту операцию невозможной в случае других трех минералов. И наконец, можно увидеть, что на спектр анортита на фиг. 1 и спектр геленита на фиг. 2 накладываются слабые пики L α_1 и L α_2 от стронция. От них также нельзя избавиться, поскольку они лежат слишком близко к К β -полосе.

На фиг. 4 и 5 представлены спектры К β -полос алюминия для многих из тех силикатов, К β -спектры кремния для которых представлены на фиг. 1, 2 и 3. Спектры К β -полосы алюминия каркасных силикатов кордиерита, анортита и микроклина и цепочечного силиката α -сподумена даны на фиг. 4. В этих структурах Al замещает Si в TO₄-тетраэдрах более или менее

упорядоченным образом. Наконец, на фиг. 5 воспроизведены спектры К β -полосы пиропового граната и берилла. На фиг. 4 и 5 эталонные спектры, изображенные тонкими линиями, относятся к металлическому алюминию и к α -Al $_2$ O $_3$. В предыдущей работе было показано, что спектры



Ф и г. 4. К β -излучение алюминия в рентгеновских эмиссионных спектрах каркасных силикатов, α -сподумена и алюминиевых спектральных эталонов — металлическом алюминии и α -Al $_2$ O $_3$ (20 кэв, ADP-кристалл).



Ф и г. 5. К β -излучение алюминия в рентгеновских эмиссионных спектрах геленита, пиропового граната и берилла, а также алюминиевых эталонов (20 кэв, ADP-кристалл).

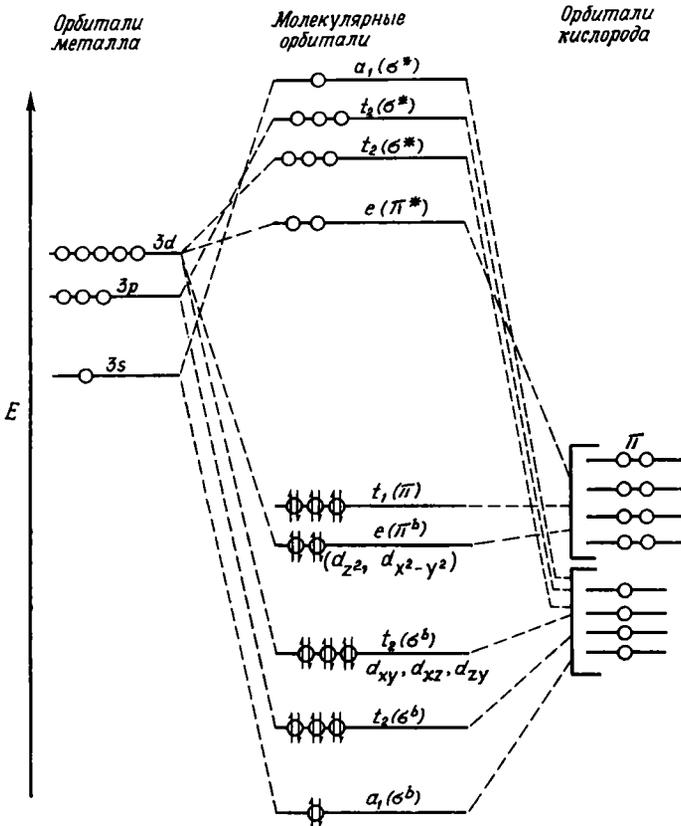
К β -полос природных образцов корунда, синтетических монокристаллов сапфира и рубина и поликристаллической керамики α -Al $_2$ O $_3$ абсолютно совпадают.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты предварительной интерпретации в рамках теории МО в применении как к рентгеновским спектрам поглощения [7], так и к рентгеновским спектрам излучения [3] весьма обнадеживающи. Главный пик К β -излучения, наблюдавшийся в спектрах марганца, алюминия и окиси кремния, был отнесен к $M - K$ электронному переходу [1]. Интерпретация на основе теории МО спектра К β -полосы этих элементов основывается на предположении, что главный пик в К β -полосе может рассматриваться как электронный ($3p - 1s$)-переход. Это основное предположение представляется весьма оправданным, так как ($3p - 1s$)-переход подчиняется всем правилам отбора для электронного дипольного излучения. Кроме того, должны быть учтены стерические факторы, включающие и относительную ориентацию, и степень перекрытия орбиталей в позициях металла и кислорода в известных кристаллических структурах силикатов.

Для TO_4 -тетраэдра в силикатах на фиг. 6 представлена схематическая диаграмма энергий молекулярных орбиталей. Эта диаграмма аналогична предложенной Круикшанком [2] для SiO $_2$.

Хотя энергетические уровни на диаграмме фиг. 6 отражают лишь качественную картину, диаграмма позволяет провести интерпретацию спектров. Предполагается, что главный пик, наблюдаемый в спектре К β -полосы в силикатах и алюмосиликатах, обусловлен (3*p* — 1*s*)-переходом. Кроме того, в случае тетраэдрически координированных окислов элементов третьего периода электронами заселены только 3*p*-орбитали, и связывающая орбиталь 3*p* (σ) имеет симметрию t_2 . Поэтому главный пик К β -полосы для тетраэдрически координированных окислов алюминия и кремния должен быть



Ф и г. 6. Относительные энергии орбиталей в TO_4 -тетраэдре в силикатах и алюмосиликатах.

отнесен к (3*p* (σ^b) — 1*s*)-переходу. В окислах с тетраэдрической симметрией не может иметь места *p* π -связь, следовательно, главный пик для Al и Si в TO_4 -тетраэдрах в силикатах и алюмосиликатах должен связываться исключительно с электронным 3*p* σ -переходом.

В спектре К β -полосы Si в плавненном SiO_2 (и кварце) в дополнение к главному К β -пику можно увидеть на фиг. 2, 4 и 5 неразрешенный, более слабый высокоэнергетический пик. Этот пик отчетливо виден на спектрах высокого разрешения у Лягера [8]. Если интенсивный пик К β -полосы кремния связывается с (3*p* (σ^b) — 1*s*)-переходом, как это следует из приведенных выше аргументов, то неразрешенный высокоэнергетический пик должен быть приписан запрещенному (или квадрупольному) переходу, включающему π -орбитали с *e*- или t_2 -симметрией. Следуя Круикшанку [2], мы приписали этот неразрешенный высокоэнергетический пик (3*d* (π^b) — 1*s*)-переходу, включающему $d_{x^2-y^2}$ - и d_{y^2} -орбитали кремния. Круикшанк указал, что эти орбитали, имеющие симметрию *e*, могут принимать участие в образовании

π -связей с $2p\pi$ -орбиталями кислорода в кварце и многих силикатах. Круикшанк также заметил, что эти d — $p\pi$ -связи, очевидно, обуславливают наблюдаемый ковалентный характер двойных связей в кварце и способствуют укорочению одинарной связи Si—O. Справедливость приписывания наблюдаемого пика скорее переходу $3d(\pi^b) - 1s$, чем $3d(\sigma^b) - 1s$ -переходу подтверждается проведенными недавно исследованиями рентгеновского поглощения комплексов переходных металлов¹.

Обращаясь снова к фиг. 1, 2 и 3, можно увидеть не очень отчетливо разрешенный пик, отвечающий высокоэнергетическому переходу $3d(\pi^b) - 1s$ в $K\beta$ -полосе SiO_2 . На соответствующих спектральных кривых для кордиерита, анортита, α -сподумена и энстатита (фиг. 1) подобных пиков нет. Если они все же есть, то должны быть чрезвычайно слабыми. Можно ожидать, что их удастся выявить в спектрах высокого разрешения. Интересно, однако, отметить возможное появление слабых пиков, отвечающих $(3d(\pi^b) - 1s)$ -переходам Al в спектрах $K\beta$ -полосы алюминия в каркасных силикатах кордиерита, анортита и микроклина (фиг. 4). В более длинноволновой области $K\beta$ -полосы алюминия использовавшийся нами кристалл-анализатор ADP имел большую дисперсию, чем в более коротковолновой области $K\beta$ -полосы кремния. Эти различия могли быть причиной отсутствия соответствующих пиков на фиг. 1. На основе теории $p - d\pi$ -связей Круикшанка [2] следует ожидать сходства между Si—O- и Al—O-связями в тетраэдрической координации TO_4 .

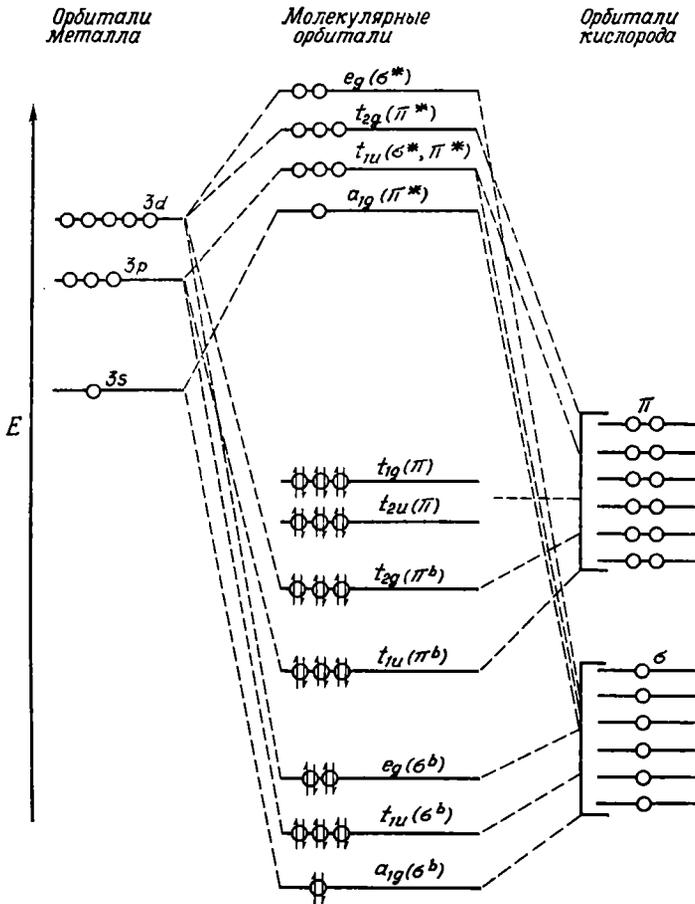
Помимо каркасных силикатов, спектры которых приведены на фиг. 1, мы измерили спектры ряда других образцов. К ним относится группа образцов кордиерита, а также группа образцов кордиеритов и полевых шпатов, характеризующаяся различной степенью упорядоченности Si и Al по тетраэдрическим позициям и различной степенью выветривания. Измеренные значения главных пиков $K\beta$ -излучения кремния в этих различных кордиеритах совпадают не во всех образцах. Плохое совпадение пиков $K\beta$ -полос кремния для различных образцов кордиерита, очевидно, связано с различными степенями изменений, вносимых выветриванием, что обуславливает различие вкладов в (Si—O)-связь и отражается на спектрах силикатов. Кроме того, отсутствие воспроизводимости в этом случае может быть связано с несовершенством кристалла-анализатора и его аномальной дисперсией.

Оказываются несколько смещенными и главные пики $K\beta$ -излучения кремния в образцах полевых шпатов, но несовпадение здесь гораздо меньше, чем у кордиеритов. Подобные же исследования проводились и для $K\beta$ -спектра алюминия в различных кордиеритах и полевых шпатах (фиг. 4). Кордиерит и анортит, спектры которых представлены на фиг. 1 и 4, были выбраны по той причине, что они очень хорошо охарактеризованы кристаллографически трехмерным структурным анализом [5, 10].

На фиг. 2 ясно видно, что пики $K\beta$ -излучения кремния в Si_2O_7 -силикатах тортвейтите и гелените сдвинуты еще дальше в сторону высоких энергий (относительно пика, даваемого SiO_2), чем в каркасных и цепочечных силикатах. Далее, пики в тортвейтите и гелените почти совпадают, несмотря на то что в гелените одно из положений кремния в каждой из групп Si_2O_7 занято алюминием. Главный пик $K\beta$ -полосы кремния в берилле, однако, почти совмещается с пиком в SiO_2 , хотя в берилле пик шире. Из этого следует, что стабильность (Si—O)-связи в берилле сравнима с таковой в SiO_2 — вывод, который согласуется с принятым в последнее время положением, что берилл относится скорее к каркасным, чем к кольцевым силикатам [6].

¹ Изучение спектров рентгеновского поглощения в нашей лаборатории показало, что интенсивный пик $1s - 3d$ появляется в тетраэдрических комплексах только в тех случаях, если несвязывающие π -орбитали, $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_{z^2}$ не заселены. Об этом пики коротко упоминается в статье Глена и Додда [7] и будет идти речь в следующей работе.

На фиг. 3, где представлены спектры К β -полос ортосиликатов с изолированными SiO₄-группами, можно видеть, что пики оливина (>80% Mg₂SiO₄), циркона (ZrSiO₄), монтичеллита (MgCaSiO₄) и пиропового граната представляют собой тесную группу, занимающую промежуточное положение между пиками Si₂O₇ силикатов и кварца и близки по своему положению к пику К β -полосы кремния в каркасных и цепочечных силикатах. Это свидетельствует о промежуточной степени стабильности Si — O-связи.



Ф и г. 7. Относительные энергии орбиталей для алюминия, находящегося в октаэдрической координации.

На фиг. 7 представлена схематическая диаграмма энергий МО для октаэдрически координированного алюминия в силикатах. Она аналогична диаграмме, опубликованной в работе [3]. Здесь снова относительное расположение энергетических уровней приближенно, и относительный порядок антисвязывающих орбиталей может измениться, если будут проведены точные вычисления, но это не имеет значения для наших целей. Для силикатов, рассматриваемых в этой статье, связывающие 3p-орбитали t_{1u}-симметрии, изображенные на фиг. 7, заселены электронами. Эти орбитали лежат по энергии выше, чем соответствующие связывающие 3p-орбитали, также имеющие t_{1u}-симметрию. В предыдущей статье [3] мы высказали предположение, что высокоэнергетический пик, наблюдаемый в К β -излучении α -Al₂O₃, должен быть приписан (3p (π^b) — 1s)-переходу, а низкоэнергетический пик — переходу 3p (σ^b) — 1s.

К β -спектр алюминия в пироповом гранате (фиг. 5) гораздо интереснее, чем К β -спектр кремния. К β -полоса алюминия явно расщепляется на два пика, и при этом высокоэнергетический пик имеет меньшую интенсивность. Этот более слабый пик должен быть отнесен к ($3p(\pi^b) - 1s$)-переходу, если руководствоваться теми же соображениями, что и при интерпретации спектра α -Al₂O₃. В пироповом гранате два алюминиевых октаэдра оказываются в четырехчленных кольцах вместе с кремниевыми тетраэдрами. При описании спектра граната предполагается, что в Al — O-связь дает некоторый вклад π -связь. Измеренные К β -спектры алюминия других пироповых гранатов, не представленные в этой статье (из тяжелой фракции концентратов из трубки Ривертон, Кимберли, Южная Африка), идентичны спектру, полученному от образца из резервации Навахо, Аризона.

К β -полоса алюминия в берилле (воспроизведенная на фиг. 5) довольно широкая и по энергии примерно совпадает с соответствующей полосой в каркасных силикатах. В берилле этот пик должен быть отнесен к ($3p(\sigma^b) - 1s$)-переходу. Очевидно, при шестерной координации алюминия связи Al—O в берилле настолько возмущены, что оказываются по существу неспособными к образованию $p\pi$ -связей.

Дальнейшая интерпретация рентгеновского эмиссионного спектра, основывающаяся на идеях, изложенных в этой статье, требует детального анализа степени перекрывания орбиталей для каждой Si — O- и Al — O-связи в каждой из структур силикатов. Количественные определения степени перекрывания орбиталей очень сложны. Мы предположили, что можно сделать качественные или полуколичественные оценки, используя модели кристаллических структур силикатов и соответствующие модели атомных орбиталей, центры которых, как мы будем полагать, совпадают с известными позициями атомов в модели кристалла. В этом случае степень перекрывания орбиталей может быть оценена визуально. Примером может служить иллюстрация в статье Круикшанка [2], на которой представлены кислородные $2p\pi$ -орбитали, примыкающие к $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталям кремния. В наблюдаемом К β -спектре можно исследовать расщепление полосы и выделенные пики приписать определенным переходам. В силикатах относительные энергии Al — O- и Si — O-связей должны быть функциями степени перекрывания орбиталей, которая в свою очередь является функцией как длины, так и угла связи.

Раньше [4] мы показали, каким образом экспериментальные данные (как на фиг. 1, 2 и 3) могут быть использованы для сравнения энергии средней связи Si — O в силикатных стеклах с энергиями Si — O-связей в каркасной структуре α -кварца. Степень дестабилизации Si — O-связи в кристаллическом силикате относительно таковой в кварце может быть оценена путем измерения разности в электронвольтах между энергиями главных пиков К β -излучения в силикате и кварце. Если пик К β -излучения кремния в силикате соответствует более высокой энергии, следует считать, что средняя связь Si — O в силикате менее стабильна, чем в кварце. Мерой этой дестабилизации может служить измеренная энергетическая разность. Этот метод основывается на: 1) использовании энергетической диаграммы МО для тетраэдра, представленной на фиг. 6; 2) предположении, что орбитальный $1s$ -уровень постоянен; 3) предположении, что все связывающие орбитали смещаются относительно орбитальных энергетических уровней в кварце в такой же степени, как и $3p\sigma^b$ -орбитали. Грубые количественные оценки относительных энергий дестабилизации, основанные на этой концепции, представлены в табл. 1. Положения пиков были оценены путем экстраполяции значений, отвечающих половине интенсивности. Тем не менее, полагая, что точность значений, приведенных в правой колонке, не превышает одной значащей цифры, можно все же сделать вывод, что стабильность Si — O-связи в каркасном силикате берилле такая же, как в кварце; что ортосиликаты, состоящие из

Таблица 1

Оценки уменьшения стабильности Si — O-связи в силикатах по сравнению с Si — O-связью в кварце

Образец	Приближенное положение главного пика SiK β -полосы, эв	Смещение пика относительно SiO ₂ , эв	Приближенная энергия дестабилизации Si — O-связи ¹ , эв
Эталон (фиг. 1, 2 и 3)	1831,3	—	—
Каркасные силикаты			
Кордиерит (фиг. 1)	1832,2	-0,9	-21
Анортит (фиг. 1)	1832,4	-1,1	-25
Берилл (фиг. 2)	1831,3	0	0
Цепочечные силикаты (фиг. 1)			
α -сподумен	1831,8	-0,5	-12
Энстатит	1832,5	-1,2	-28
Si ₂ O ₇ -силикаты (фиг. 2)			
Тортвейтит	1832,8	-1,5	-35
Геленит	1832,8	-1,5	-35
Ортосиликаты (фиг. 3)			
Циркон	1832,0	-0,7	-16
Оливин	1832,2	-0,9	-21
Монтichelлит	1832,3	-1,0	-23
Пироповый гранат	1832,5	-1,2	-28

¹ Точность измеренной энергии дестабилизации связи Si — O не может превышать одной значащей цифры, хотя в этой колонке записаны две цифры.

изолированных SiO₄-тетраэдров, каркасные силикаты и цепочечные силикаты дестабилизированы примерно в одинаковой степени и что в структурах пиросиликатов, состоящих из двойных тетраэдрических групп Si₂O₇, связь Si — O слабее, чем во всех других изученных силикатах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены и интерпретированы с помощью теории МО рентгеновские эмиссионные спектры K β -излучения некоторых силикатов и алюмосиликатов. Расщепленные полосы в измеренных K β -спектрах приписаны определенным электронным переходам. Измеренные длины волн или соответствующие спектральные энергии главных пиков K β -излучения кремния были использованы в качестве меры относительной дестабилизации Si — O-связей в рассмотренных силикатных минералах по сравнению с силой связей в плавленом SiO₂ или кварце.

Найдено, что в берилле сила связи Si — O примерно такая же, как в SiO₂, а сила Si — O-связи в других каркасных силикатах меньше, чем в берилле, и примерно такая же, как в изученных цепочечных силикатах и ортосиликатах. Показано, что в пиросиликатах связи Si — O наименее стабильны.

Наблюдение спектра K β -излучения алюминия в пироповом гранате позволило сделать вывод, что в связь Al — O дает некоторый вклад в π -связь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bearden J. A., X-ray wavelengths, Rev. Mod. Phys., 39, 98—124, 1967.
2. Cruickshank D. W. J., The role of 3d-orbitals in π -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur, or chlorine and (b) oxygen or nitrogen, J. Chem. Soc. (London), 1961, Part IV, 5486—5504, 1961.

3. D o d d C. G., G l e n G. L., Chemical bonding studies of silicates and oxides by X-ray K-emission spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5377—5384, 1968a.
4. D o d d C. G., G l e n G. L., Chemical bonding in glasses by X-ray emission spectroscopy, *Am. Ceram. Soc. Meet. Chicago, Ill.*, April 22, 1968b.
5. G i b b s G. V., The polymorphism of cordierite, I, The crystal structure of low cordierite, *Am. Min.*, **51**, 1068—1087, 1966.
6. G i b b s G. V., B r e c k D. W., M e a g h e r E. P., Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $Al_2(Be_3Si_6)O_{18}$, and emerald $Al_{1.9}Cr_{0.1}(Be_3Si_6)O_{18}$, *Lithos* **1**, 275—285, 1968.
7. G l e n G. L., D o d d C. G., Use of Molecular orbital theory to interpret X-ray K-absorption spectral data, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5372—5377, 1968.
8. L ä u g e r K., Über den Einfluss der Bindungsart und der Kristallstruktur auf das K-Röntgen emission-spektrum von Aluminium und Silizium, *Diss. Ludwig-Maximilians-Univ., München, Germany*, 1968.
9. P a r r a t t L. G., H e m p s t e a d C. F., Anomalous dispersion and scattering of X-rays, *Phys. Rev.*, **94**, 1593—1600, 1954.
10. R i b b e P. H., M e g a w H. D., The structure of transitional anorthite, A comparison with primitive anorthite, *Norsk Geol. Tidssk*, **42**, 158—167, 1962.

Влияние структурных и химических особенностей на $K\beta$ -излучение алюминия в рентгеновских эмиссионных спектрах окислов алюминия и силикатов, содержащих алюминий¹

Е. Уайт, Г. Гиббс

ВВЕДЕНИЕ

В одной из предыдущих работ [11] изучался сдвиг $K\beta$ -излучения кремния во многих силикатах. Изменения положения полосы были связаны с вариациями расстояний Si — O, т. е. типом структуры силиката и средним координационным числом кислорода, а также степенью замещения кремния катионами в тетраэдрических позициях. Хотя было отмечено, что положение полосы зависит и от типа лигандов, точная природа этой зависимости не была установлена. В данной работе измерялись изменения в $K\beta$ -излучении алюминия. Интерпретация сдвига пика излучения в этом случае сложнее, так как катионы Al^{3+} могут находиться в более разнообразных положениях, чем Si^{4+} . Вообще говоря, катион Al^{3+} может быть окружен четырьмя, пятью и шестью ионами кислорода, в то время как катионы Si^{4+} почти всегда находятся в четверной координации. Цель данной статьи — интерпретировать наблюдаемые корреляции в сдвигах $K\beta$ -излучения алюминия на основе известных кристаллохимических параметров и связать их, где это возможно, с имеющимися спектрами $K\beta$ -излучения кремния.

Экспериментальная часть

$K\beta$ -излучение алюминия изучалось на микронде модели ЕМХ с кристаллом-анализатором ADP. Как и в предыдущих исследованиях $K\beta$ -излучения кремния, положение пика измерялось на уровне $2/3$ высоты пика. Эксперимент сводился к определению изменений в длине волны, отвечающей пику излучения ($\Delta\lambda_{K\beta}$), по отношению к длине волны для пика от $\alpha-Al_2O_3$. Этот способ позволил обойти трудности, связанные с точным определением значений длин волн. Пики располагались в области, охватывавшей 0,01 Å; точность измерения сдвига в каждом отдельном случае составляла $\pm 0,0008$ Å. Приведенные здесь данные представляют собой усредненные результаты четырех-пяти измерений. Сведения о других деталях эксперимента можно найти в работе [11].

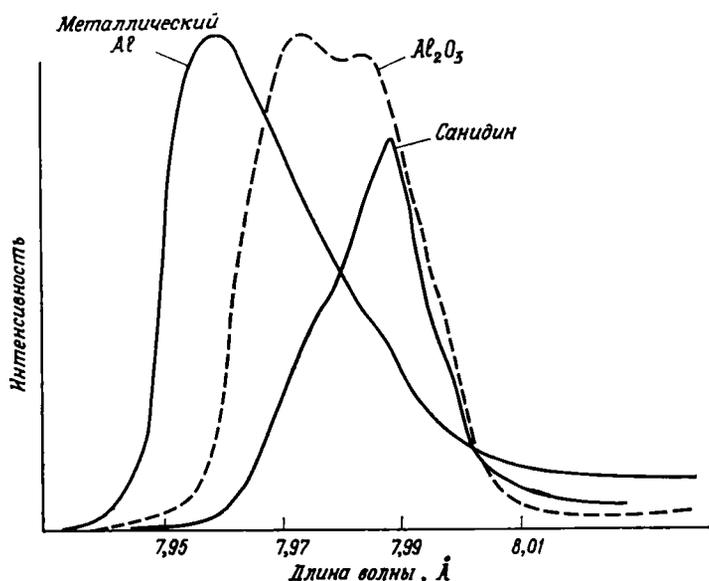
Результаты и обсуждение. $K\beta$ -полосы алюминия для трех сильно различающихся материалов представлены на фиг. 1. Форма и ширина полосы от металлического алюминия хорошо согласуются с известными литературными данными. Эмиссионные полосы $\alpha-Al_2O_3$ и санидина $KAlSi_3O_8$ представляют, по-видимому, крайние положения для всех исследованных образцов, кроме Al. Возможно, что полосы действительно состоят из двух перекрывающихся пиков, относительные интенсивности которых меняются, обуславливая эффективные изменения в положении пика. Это очевидное удвоение не наблюдается в $K\beta$ -излучении кремния, но очень отчетливо видно в $K\beta$ -спектре магния (неопубликованные данные). $2/3$ высоты пика для измерений были выбраны произвольно и главным образом для того, чтобы можно было провести сопоставление с результатами по $K\beta$ -излучению кремния.

Все данные наших исследований, а также идеальный состав образцов и средние расстояния Al — O, где они известны, сведены в табл. 1. Точный

¹ E. W. White, G. V. Gibbs, Structural and chemical effects on the $AlK\beta$ X-ray emission band among aluminum containing silicates and aluminum oxides, Am. Min., 54, 931—936, 1969.

химический анализ соединений не был для нас критическим параметром. Например, были исследованы следующие разновидности корунда: 1) монокристалл корунда, 2) голубой сапфир, 3) рубин, содержащий около 3% Cr_2O_3 (в растворе), 4) тонкий порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, применявшийся в качестве полировочной пасты. Все они дали идентичные полосы излучения в пределах разрешения, возможного в нашем эксперименте (спектрометр имел разрешение $(\lambda/\Delta\lambda)$ порядка 1000).

На фиг. 2 представлена зависимость значений $\Delta\text{AlK}\beta$ от координационного числа Al^{3+} . Значения $\Delta\text{AlK}\beta$ для всех изученных соединений лежат

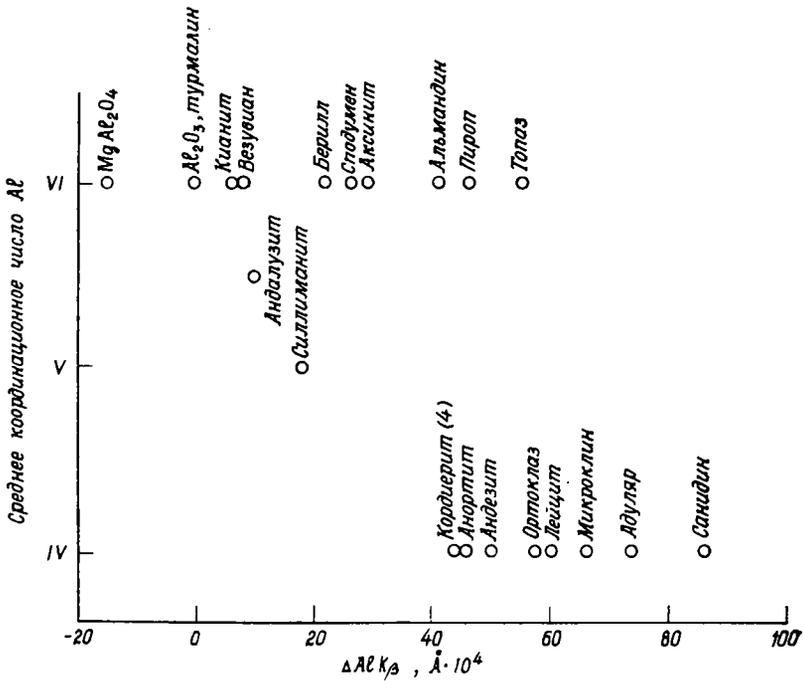


Ф и г. 1. Кβ-полосы алюминия для металлического алюминия, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и санидина.

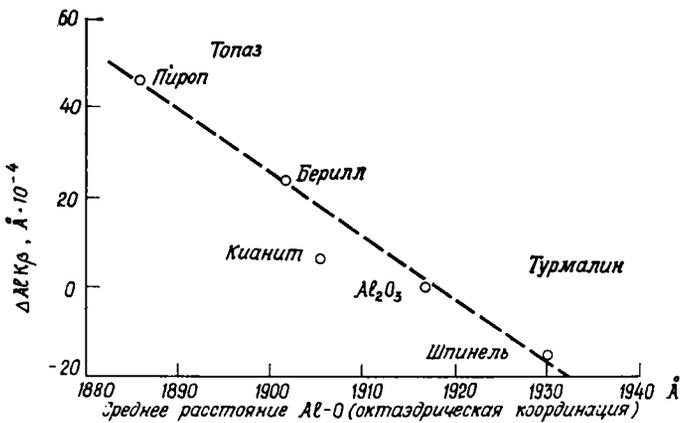
в области $0,01 \text{ \AA}$. Значения сдвигов для Al^{3+} в четверной (Al^{IV}) и шестерной (Al^{VI}) координациях составляют две слегка перекрывающиеся группы. Как и для Si^{4+} (ср. стишовит и α -кварц), полоса излучения в случае четверной координации алюминия отвечает большим длинам волн и оказывается уже, чем полоса излучения при шестерной координации. На первый взгляд неожиданно, что значения $\Delta\text{AlK}\beta$ при шестерной координации занимают такую большую область ($80 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$). Очевидно это связано с большими различиями в значениях длин связей $\text{Al} - \text{O}$ в этих соединениях. На фиг. 3 представлен график зависимости $\Delta\text{AlK}\beta$ от средних значений расстояний $\text{Al} - \text{O}$ в соединениях, содержащих Al^{VI} , для которых известны уточненные структурные данные. Налицо явная корреляция, но, к сожалению, точные структурные данные имеются не для всех изученных соединений. Значение для турмалина не попадает на прямую линию графика, но это может быть обусловлено тем, что в этом соединении в ближайшем окружении Al^{3+} , кроме кислорода, есть еще одновалентные анионы (F^- и OH^-), а, как это было установлено в случае Кβ-излучения кремния, природа аниона влияет на сдвиг полосы излучения. Бесполезно пытаться проводить подобные сравнения для соединений, содержащих Al^{IV} , ввиду отсутствия данных по значениям расстояний $\text{Al} - \text{O}$. Поскольку среднее координационное число кислорода равно трем в берилле и турмалине и четырем — в других структурах, данные для которых приведены на фиг. 3, то очевидно, что $\Delta\text{AlK}\beta$ не зависит от числа катионов, окружающих кислород.

Сводка формул соединений, значений $\Delta A_{\text{ИК}}$ и средних расстояний Al—O

Название	Идеальная формула	$\Delta A_{\text{ИК}}$ A·10 ⁻³	Среднее К. Ч.	Среднее расстояние Al—O, Å	Литература
Берилл	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	22	6	1,902	[6]
Анлезин	Ab ₇₀ Al ₃₀ —Ab ₅₀ Al ₅₀	50	4	—	
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	45	4	1,749	[7]
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	60	4	—	
Кордиерит из Хаддама	Mg ₂ (Be, Al, Si) ₉ O ₁₈	48	4	1,743	[8]
Кордиерит из Сагуумы	Mg ₂ (Mg, Al, Si) ₉ O ₁₈	52	4	—	
Синтетический кордиерит		33	4	—	
Кордиерит из Крагеро		44	4	—	
Санидин	KAlSi ₃ O ₈	86	4	1,741	[1]
Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	66	4	—	
Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	58	4	—	
Слодунен	LiAlSi ₂ O ₆	27	6	—	
Турмалин	NaMg ₃ B ₃ Al ₆ Si ₆ O ₂₇ (OH) ₄	0	6	—	
Аксинит	HCa(Mn, Fe)Al ₂ B(SiO ₄) ₄	30	6	—	
Альмандит	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	42	6	—	
Пироп	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	47	6	1,886	[5]
Везувин	Ca ₁₀ Al ₄ (Mg, Fe) ₂ Si ₉ O ₃ (OH) ₄	8	6	—	
Клианит	Al ₂ SiO ₅	6	6	1,906	[4]
Топаз	Al ₂ SiO ₄ (F, OH) ₂	52	6	1,895	[10]
Андалузит	Al ₂ SiO ₅	40	6	1,890	[2]
Силлиманит	Al ₂ SiO ₅	18	5	1,855	[3]
Упорядоченный LiAl ₅ O ₈	LiAl ₅ O ₈	-4	6	—	
Неупорядоченный LiAl ₅ O ₈	LiAl ₅ O ₈	-4	6	—	
Шпинель	MgAlO ₄	-15	6	1,93*	
Алюминий	Al	-204	12	—	
α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0	6	1,917	[9]



Ф и г. 2. Сдвиг пика К β -излучения алюминия в зависимости от координационного числа.



Ф и г. 3. Зависимость сдвига пика излучения от средней длины связи $\nabla Al - O$ в соединениях, содержащих Al^{3+} в октаэдрической координации.

Следует сказать также, что можно провести корреляцию значений $\Delta A_{K\beta}$ как с координационным числом, так и со средним расстоянием Al — O. И соответственно при обдуманном подходе значения сдвигов $K\beta$ -излучения алюминия могут служить указанием на координационное число алюминия и значения расстояний Al — O в неизвестных материалах независимо от того, в какой форме они находятся.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown B. E., Bailey S. W., The structure of maximum microcline, *Acta Crystallogr.*, **17**, 1391—1400, 1964.
2. Burnham C. W., Buerger M. J., Refinement of the crystal structure of andalusite, *Z. Kristallogr.*, **115**, 269—290, 1961.
3. Burnham C. W., Buerger M. J., Refinement of the crystal structure of sillimanite, *Z. Kristallogr.*, **118**, 127—148, 1962.
4. Burnham C. W., Buerger M. J., Refinement of the crystal structure of kyanite, *Z. Kristallogr.*, **118**, 337—360, 1963.
5. Gibbs G. V., Smith J. V., Refinement of the crystal structure of synthetic pyrope, *Amer. Mineral.*, **50**, 2023—2039, 1965.
6. Gibbs G. V., Breck D. W., Meagher E. P., Structural refinement of hydrous and anhydrous beryl $Al_2(Be_3Si_4)O_{18}$ and emerald $Al_{1.9}Cr_{0.1}(Be_3Si_4)O_{18}$, *Lithos* **1**, 275—285, 1968.
7. Kempster C. J. E., Megaw H. D., Radoslovich E. W., The structure of anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$, I. Structure analysis, *Acta Crystallogr.*, **15**, 1005—1017, 1962.
8. Meagher E. P., The Crystal Structure and Polymorphism of Cordierite, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, 1967.
9. Newnham R. E., de Haan Y. M., Refinement of the $\alpha-Al_2O_3$, Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 , Structure, *Z. Kristallogr.*, **117**, 235, 1962.
10. Ribbe P. H., Gibbs G. V., Distortions of coordination polyhedra in topaz, *Geol. Soc. Amer. S. E. Sec. Meet.*, Columbia, S. C., **68**, 1969.
11. White E. W., Gibbs G. V., Structural and chemical effects on the Si $K\beta$ X-ray line for silicates, *Amer. Mineral.*, **52**, 985—993, 1967.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
В. МАСЛЕН. ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ ВО ФЛЮОРИТЕ: АНАЛИЗ РЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	9
В. МАСЛЕН. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ РАДИУСЫ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	20
Х. ЛОЗИКОВСКИЙ, Ф. ХОЛУЙ. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ФЕНАКИТЕ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	22
У. ХОДЖСОН, ДЖ. БРИНЕН, Е. УИЛЬЯМС. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ СОДАЛИТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	33
С. МАРШАЛЛ, ДЖ. МАК-МИЛЛАН, Р. СЕРВЕЙ. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА CO_3^{2-} , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО U^{3+} , В МОНОКРИСТАЛЛЕ КАЛЬЦИТА. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	42
ДЖ. БИРМАН. ТЕОРИЯ ЦЕНТРОВ И ПРОЦЕССОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СОЕДИНЕНИЯХ $A^{II}B^{VI}$ ТИПА ZnS , ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	52
Х. ЛОЗИКОВСКИЙ, Р. УИЛСОН, Ф. ХОЛУЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ В ФЕНАКИТЕ МЕТОДОМ ЭПР. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	77
У. МЕДЛИН. ПРИРОДА ЛОВУШЕК И ЭМИССИОННЫХ ЦЕНТРОВ В ТЕРМОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	87
П. ТАУНСЕНД. ИЗМЕРЕНИЕ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА ЗАРЯДОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	112
М. ТАЙТ. НЕКОТОРЫЕ ОСЛОЖНЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ И УЧЕТ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	120
П. БРОЙНЛИХ. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ТОК — МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЗАХВАТА. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	134
И. КАУЛ, Р. БАТТАЧАРИЯ, С. ТОЛПАДИ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ДЫМЧАТОГО КВАРЦА ПО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	156
ДЖ. КАУФХОЛЬД, У. ГЕРР. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА МИНЕРАЛОВ ПО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	167
Г. БЕНКРОФТ, А. МЕДДОК, Р. БАРНС. ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА К МИНЕРАЛОГИИ СИЛИКАТОВ: I. СИЛИКАТЫ ЖЕЛЕЗА С ИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРОЙ. ПЕРЕВОД Л. В. БЕРШОВА	179
Г. БЕНКРОФТ, Р. БАРНС, А. СТОУН. ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА К МИНЕРАЛОГИИ СИЛИКАТОВ. II. СИЛИКАТЫ ЖЕЛЕЗА С НЕИЗВЕСТНОЙ И СЛОЖНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ. ПЕРЕВОД Л. В. БЕРШОВА	205
Ч. ДОДД, Г. ГЛЕН. ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАМ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	217
Е. УАЙТ, Г. ГИББС. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА $K\alpha$ -ИЗЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И СИЛИКАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ. ПЕРЕВОД Р. М. МИНЕЕВОЙ	227