

## ИМПУЛЬСНАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ - НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

*В.И.Соломонов, А.И.Липчак, С.Г.Михайлов  
Институт электрофизики УрО РАН,  
620049 г.Екатеринбург, ул.Комсомольская, 34*

Соломонов Владимир Иванович - ведущий научный сотрудник Института электрофизики Уральского отделения РАН, доктор физико-математических наук.

Область научных интересов: физика газовых лазеров, электрофизика, оптика и спектроскопия, люминесценция конденсированных сред.

Липчак Александр Иванович - младший научный сотрудник Института электрофизики Уральского отделения РАН.

Область научных интересов: теплофизика, оптика и спектроскопия, люминесценция конденсированных сред.

Михайлов Сергей Геннадьевич - научный сотрудник Института электрофизики Уральского отделения РАН, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: оптика и спектроскопия, люминесценция конденсированных сред.

*В работе представлен метод экспрессного неразрушающего анализа вещества при его рабочей температуре. Метод основан на изучении спектров импульсной катодолюминесценции (ИКЛ). ИКЛ возбуждается высокопоточными импульсными электронными пучками и ее интенсивность много больше интенсивности известных видов люминесценции. Описана установка, на которой реализуется ИКЛ-метод анализа. Показаны возможности использования ИКЛ-метода в различных областях науки и производства, в частности, для качественного и количественного определения содержания примесей, для идентификации минералов и определения минерального состава вещества и его качества, для регистрации фазовых превращений в веществе, для изучения органических веществ и природы центров люминесценции в конденсированных средах.*

Люминесцентный анализ является наиболее перспективным для всестороннего изучения конденсированных веществ [1-2]. Посредством его можно определять минеральный вид анализируемого образца, наличие в нем собственных и примесных дефектов, координационное положение примесных ионов и их зарядовое состояние и многое другое без разрушения самого образца. Люминесценцию в конденсированных средах можно возбудить путем передачи им внешней энергии разного качества. Но при этом, как правило, наблюдается зависимость спектральных и кинетических параметров люминесценции от вида энергетического воздействия на вещество. В связи с этим Е.Видеманом в 1901 году было предложено определять вид энергетического воздействия, вызывающего люминесценцию, приставкой к слову люминесценция. Такая терминология оказалась очень удобной, и она до сих пор широко применяется на практике. В настоящее время по этому признаку выделяют несколько видов люминесценции [1-2]:

1) термолюминесценция (ТЛ) и ее аналог 2) фотостимулированная люминесценция (ФСЛ); 3) фотолюминесценция (ФЛ), включающая люминесценцию, возбуждаемую лазерным излучением; 4) рентгенолюминесценция (РЛ); 5) катодолюминесценция (КЛ); 6) электролюминесценция (ЭЛ); 7) радиолюминесценция (РЛ); 8) триболюминесценция; 9) кристаллолюминесценция; 10) сонолюминесценция и 11) хемилюминесценция. В дальнейшем все эти виды люминесценции и способы ее возбуждения будем называть традиционными.

Первые два вида относятся к обширному классу явлений рекомбинационной и метастабильной люминесценции. Они широко применяются на практике, но, в основном, не для люминес-

центного анализа, а в датчиках жесткого излучения, для определения возраста горных пород, определения фона радиоактивности, исследования термической и радиационной истории минералов.

Для люминесцентного анализа используются, главным образом, следующие три вида люминесценции: ФЛ, РЛ и КЛ. Среди них наиболее хорошо разработанным и распространенным является люминесцентный анализ кристаллических неорганических веществ, основанный на их фотовозбуждении. Спектр ФЛ обладает развитой структурой и содержит достаточно много информации о природе отдельных центров люминесценции (ЦЛ). Синтетические кристаллы в той или иной мере обладают способностью к фотолюминесценции, однако большинство природных минералов такой способностью не обладают [3]. Класс «люминесцирующих» минералов расширяется при рентгеновском возбуждении. Однако в отличие от ФЛ, спектр РЛ содержит меньше информации. Он представляет собой одну или несколько слабо структурированных полос. Катодолюминесценция возбуждается в еще большем количестве конденсированных веществ [1-2]. Ее яркость, как правило, превосходит яркость ФЛ и РЛ. Однако как метод анализа КЛ используется реже, чем ФЛ и РЛ. Это связано с повышенными трудностями ее реализации на практике. Для возбуждения КЛ используются потоки электронов с энергией 3-12 кэВ. Электроны с такой энергией интенсивно рассеиваются в газе, поэтому приходится помещать анализируемый образец в вакуум [4-5]. Кроме того, из-за малой глубины проникновения таких электронов в вещество [6] приходится удалять поверхностный слой образцов толщиной до 20 мкм, который существенно обогащен примесными и собственными дефектами по сравнению с внутренними слоями [4].

Все эти виды люминесценции, за редким исключением для отдельных образцов, характеризуются одним существенным недостатком - низкой яркостью. Следствием этого являются то, что люминесцентный анализ проводят, как правило, при криогенной температуре образцов с применением высокочувствительной фотоприемной аппаратуры. Экстраполяция результатов, полученных при такой температуре образцов, на рабочую температуру вещества (часто комнатную) может быть некорректной, хотя бы из-за того, что при повышении температуры образцов от той, при которой проводился анализ, до рабочей в веществе могут происходить фазовые превращения. Вторым следствием является то, что большинство природных минералов оказываются «нелюминесцирующими», хотя с физической точки зрения они обладают способностью к люминесценции. (Среди обнаруженных в природе

минеральных видов известно только около 10% люминесцирующих [3]). Все это приводит к существенному ограничению области применения люминесцентного анализа и к тому, что в настоящее время люминесцентный анализ конденсированных сред носит более научный, чем практический характер.

### Импульсная катодолюминесценция

Как было сказано выше, КЛ по сравнению с другими видами обладает более высокой, но не всегда достаточной для проведения анализа яркостью. Для ее увеличения стали использовать потоки электронов с энергией 30-70 кэВ от электронных пушек с горячим катодом. Хотя это и привело к увеличению яркости КЛ, но одновременно повлекло за собой дополнительные трудности в реализации анализа. А именно, приходится не только полировать, но и металлизировать облучаемую поверхность образцов и помещать их в более глубокий вакуум. Кроме того, воздействие таких электронов с плотностью тока порядка 0,1 мкА/мм<sup>2</sup> и более на вещество приводит к его нагреву и даже разложению. Эти эффекты сопровождаются систематическим падением яркости свечения и изменением его спектрального состава во время измерений [2,4-5].

Для уменьшения тепловых и электрических нагрузок на исследуемый образец в последнее время стали использовать модулированные с частотой от 5 до 200 кГц и импульсные с повышенной до 0,1-1 А/см<sup>2</sup> плотностью тока [7] электронные потоки. Это привело к улучшению качества спектральной информации, но не сняло технических проблем реализации анализа. По существу анализ, основанный на традиционной КЛ, является разрушающим. Разрушение же недопустимо при анализе готовых изделий и драгоценных камней.

Для реализации практического неразрушающего люминесцентного анализа нами в начале 90-х годов было предложено использовать люминесценцию, возбуждаемую сильноточными импульсными электронными пучками, - импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) [8-10]. Приоритет этого направления зафиксирован в Авторском свидетельстве СССР [11] и патенте России [12]. Теоретический анализ и экспериментальные исследования [9,12] показали, что для этой цели следует использовать пучок электронов с энергией  $100 \leq E_0 \leq 200$  кэВ. При  $E_0 > 200$  кэВ в веществе могут генерироваться необратимые дефекты [13], что несовместимо с принципом неразрушаемости анализа. При энергии электронов  $100 \leq E_0 \leq 200$  кэВ в некоторых веществах наводятся центры окраски, но они носят обратимый характер. В то же время, электроны с такой энергией проходят

в воздухе расстояние в несколько десятков сантиметров и проникают в вещество на глубину в несколько сот микрометров. Поэтому при использовании таких электронных пучков отпадает необходимость в вакуумировании образцов и в удалении поверхностного слоя образца.

Для получения высокой яркости и энергетического выхода люминесценции, а также для возбуждения люминесценции желательнее, чтобы во всех конденсированных средах диэлектрического и полупроводникового типа плотность электронного тока пучка должна быть порядка  $100-1000 \text{ А/см}^2$ . При этом длительность импульса электронного пучка, без существенного снижения пиковой яркости люминесценции, можно ограничить величиной, равной  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}$  [9,14]. Это приводит к снижению тепловых и электрических нагрузок на облучаемый образец и к повышению качества спектральной информации.

Было исследовано около 6 тысяч образцов в виде кусков, крупки, порошка и жидкости. Среди них были природные минералы 65 видов, синтетические кристаллы, твердые растворы, стекла, керамика, полимеры и органические жидкости. Из них более 25% не люминесцировали при традиционных способах возбуждения. При исследовании образцы находились в воздухе при комнатной температуре. Только в специальных экспериментах применялось вакуумирование, охлаждение и обработка поверхности анализируемых образцов.

Измерение температуры образцов при указанных параметрах электронного пучка показало, что нагрев облучаемой зоны образцов вещества за один импульс не превышает  $(1-2) \text{ К}$  [14]. При этом глубина светящегося слоя вещества достигает несколько сот микронов [15] и поверхностные слои толщиной до  $10-20 \text{ мкм}$ , даже специально обогащенные примесями, не оказывают заметного влияния на качество спектральной информации.

Сравнение интенсивности ИКЛ ( $I_{\text{икл}}$ ) при параметрах возбуждения  $E_0 = 180 \text{ кэВ}$ ,  $j_e = 500 \text{ А/см}^2$  и  $t_e = 2 \text{ нс}$  с интенсивностью рентгенолюминесценции ( $I_{\text{рл}}$ ), возбуждаемой на установке УРС-55 при напряжении на рентгеновской трубке  $50 \text{ кВ}$  и токе  $10 \text{ мА}$ , показало, что их отношение  $I_{\text{икл}}/I_{\text{рл}} = 10^5-10^6$  [14]. Причем в случае ИКЛ измерения проводились при комнатной температуре, а в случае РЛ регистрировалась люминесценция охлажденных до  $80 \text{ К}$  одних и тех же образцов (кристаллы синтетического  $\text{MgO}$  (центр  $\text{Cr}^{3+}$ ) и природного алмаза (центр  $\text{N}_3$ )). При этом обнаружено, что не все кристаллы алмаза люминесцируют при рентгеновском облучении, в то время как все они обладают очень яркой ИКЛ.

Изучение кинетики свечения показало, что в послесвечении ИКЛ наблюдаются, как мини-

мум, две компоненты с различными характерными временами и даже разными законами спада интенсивности [10,16,17]. Причем в ближнем послесвечении (порядка  $1 \text{ мс}$ ) при комнатной температуре образцов в полосах люминесценции отчетливо и устойчиво проявляется тонкая структура, подобная структуре полос фотолюминесценции при криогенной температуре образцов. В дальнем послесвечении эта структура размывается и при квазинепрерывной регистрации ИКЛ, захватывающей несколько импульсов излучения, спектр ИКЛ становится похожим на спектр РЛ с характерной для последнего слабой структурированностью полос.

Таким образом, вид люминесценции, возникающей при воздействии на вещество таких электронных пучков, с одной стороны, является модификацией известной КЛ [1-7]. Поэтому мы сохранили за ней общее название - катодолуминесценция. С другой стороны, она является новым видом люминесценции конденсированных сред по совокупности параметров возбуждения и спектрально-кинетических параметров люминесценции. Поэтому мы назвали ее импульсной катодолуминесценцией (ИКЛ) [8-12].

На основе ИКЛ можно реализовать два метода люминесцентного анализа: 1) *спектральный*, основанный на анализе спектра люминесценции и 2) *фотографический*, основанный на анализе общей картины свечения вещества. Эти два метода нами реализованы на одной установке посредством замены регистрирующей техники.

#### Установка для реализации ИКЛ-метода анализа

Принципиальная схема ИКЛ-установки представлена на рис. 1.

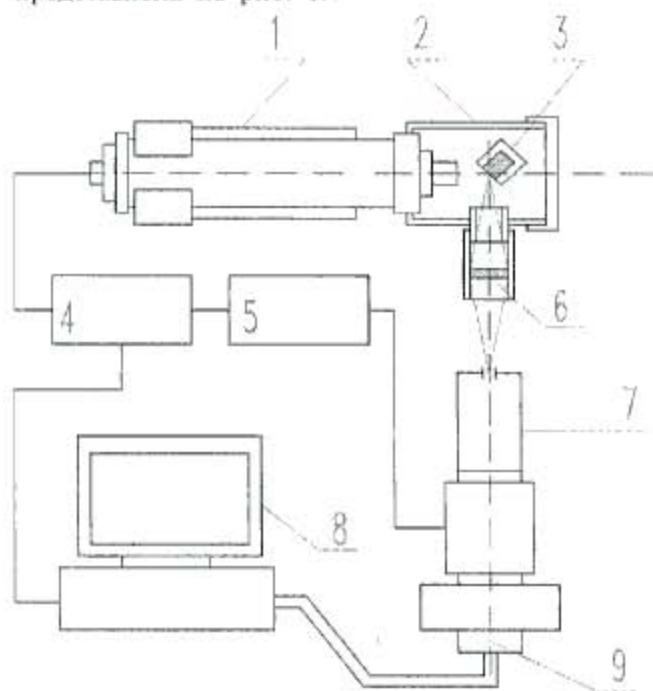


Рис.1. Схема экспериментальной установки

Она реализована в виде четырех автономных блоков. Первый блок включает в себя малогабаритный ускоритель электронов (1), аналитическую камеру (2), в которой располагается арматура для установки анализируемых образцов и сам образец (3). Ускоритель электронов (1) типа РАДАН-220 [18] разработан и изготавливается в Институте электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург). Он генерирует электронный пучок с параметрами: длительность импульса - 2 нс, энергия электронов - от 100 до 200 кэВ, плотность тока - от 100 до 1000 А/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов - от единичного импульса до 25 Гц. Масса ускорителя не превышает 15 кг при размерах 600x200x350 мм, включая блок питания. Питание ускорителя осуществляется от промышленной (бытовой) сети однофазного тока напряжением 220 В частотой 50 Гц при средней потребляемой мощности порядка 300 Вт. Аналитическая камера (2) механически и электрически состыкована с ускорителем электронов (1) (со стороны выхода электронного пучка) и составляет единый цельный автономный блок. Она выполняет роль биологической защиты, защиты от электромагнитных наводок и экрана от внешней засветки. Камера имеет устройство для установки линзовой системы, направляющей поток люминесценции (6) на входную щель полихроматора (7), а также отверстия для ввода кварцевых световодов, посредством которых поток люминесценции со стороны облучаемой или необлучаемой поверхностей образца направляется на входную щель полихроматора (на схеме не показано). Камера имеет также торцевое окно, через которое загружается установочная арматура с установленным на ней образцом. Нормаль облучаемой поверхности образца образует угол 45° с направлением электронного пучка. Максимальный размер образца, который можно поместить в аналитической камере в данной схеме не превышает 2,5 см.

Второй блок - многоканальный анализатор спектра, включающий в себя малогабаритный полихроматор (7) с дифракционной решеткой, имеющей 600 штр/мм, и многоканальный фотоприемник. Дифракционный полихроматор типа ОС-13 был разработан и изготовлен в МВП «Оптические системы» (г. Москва). Он имеет три рабочих порядка спектра при габаритах 150x80x70 мм. К выходной диафрагме полихроматора шириной 25 мм стыкуется многоканальный фотоприемник «МОРС», разработанный и изготавливаемый ТОО «МОРС» (г. Москва). В его состав входит электронно-оптический преобразователь с микроканальной пластиной с пространственным разрешением 40 штр/мм, 512-ти элементная ПЗС-линейка и адаптер, связывающий ПЗС-линейку с компьютером. (Компьютер

выделен в отдельный блок (9). Программа регистрации и первичной обработки спектров люминесценции может быть реализована на компьютерах любого класса). Эта система позволяет регистрировать и обрабатывать область спектра от 200 до 850 нм. За одно измерение в первом рабочем порядке полихроматора регистрируется участок спектра шириной 300 нм в любом участке указанного спектрального диапазона. Абсолютная погрешность измерения длины волны в первом рабочем порядке полихроматора равна  $\pm 1,4$  нм. Во втором и третьем порядках уменьшается ширина регистрируемого участка спектра до 150 и 100 нм, но увеличивается спектральное разрешение и точность измерения длины волны до  $\pm 0,7$  и  $\pm 0,4$  нм соответственно. Фоторегистрирующая аппаратура обеспечивает динамический диапазон измерения интенсивности люминесценции, равный  $10^6$ .

Блок управления и запуска ускорителя электронов (4) и блок синхронизации фотоприемника (5) осуществляют функции управления всей системой регистрации спектра люминесценции. Эта система позволяет регистрировать спектр люминесценции в двух режимах, 1) **Режим «А»** - квазинепрерывная регистрация спектра в течение длительного времени, охватывающего один или несколько импульсов излучения. 2) **Режим «В»** - регистрация спектра с ограниченной экспозицией  $T_3$ , которую можно менять непрерывно от 1 мкс до 1 мс, при этом можно непрерывно изменять и время задержки начала регистрации спектра люминесценции от импульса запуска ускорителя электронов, то есть осуществлять времяразрешающие спектральные измерения. И в том, и другом случаях накопление и усреднение информации по нескольким импульсам свечения, существенно повышает стабильность амплитудных параметров спектра. Например, при усреднении информации по 16 импульсам и более нестабильность амплитудных параметров спектра излучения не превышает (1,5-2)%. При этом полное время регистрации спектра не превышает 1-5 с при частоте повторения импульсов 10 Гц.

В обоих режимах регистрируется экспозиционная доза, равная:

$$H = N^{-1} \cdot \int_0^{T_3} I(t) \cdot dt$$

Здесь  $N$  - число импульсов излучения, попадающих во временной интервал регистрации спектра  $T_3$ ,  $I(t)$  - временной ход интенсивности спектральной полосы. Поэтому при регистрации в режиме «А» в спектрограммах наиболее сильными являются, как правило, долгоживущие спектральные полосы и спектр обладает менее разви-

той, по сравнению с режимом «В», структурой. Однако режим «А» проще реализуется, и полученной в этом режиме спектральной информации часто бывает достаточно для решения многих практических задач.

**Фотографическая экспериментальная установка.** В ней вместо блока многоканального анализатора спектра используется фотоэлектронная камера, адаптированная с тем же компьютером. Она фиксирует картину свечения поверхности образца в цвете или в условной яркости люминесценции. Регистрация может проводиться как во время воздействия электронного пучка на образец (ближнее послесвечение), так и через 1-2 минуты после облучения образца (дальнее послесвечение).

### Возможности ИКЛ-метода анализа

1. **Качественный анализ примесных ионов и собственных дефектов в кристаллах.** В спектре ИКЛ твердых тел с шириной запрещенной зоны  $E_g > 3,5$  эВ в указанном выше спектральном диапазоне проявляются полосы примесных и собственных центров люминесценции. В кристаллических твердых телах наиболее активны ЦЛ, образованные примесными ионами 3d и 4f-элементов. (Хотя для очень «чистых» кристаллов и кристаллов со сложной элементарной ячейкой, например, кристаллы  $Bi_2Ga_4O_9$  [19], характерно преимущественное свечение ЦЛ, образованных собственными дефектами). В спектре ИКЛ проявляются полосы и «хорошо» люминесцирующих ЦЛ, например, образованных примесными ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ионами редкоземельных элементов, и полосы типично «тушащих» люминесценцию центров, например, образованных примесными ионами железа, никеля, кобальта и др. Причем эти полосы люминесценции наблюдаются и в природных минералах, существенно обогащенных примесями разного сорта, и в кристаллах с содержанием примеси менее ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$ ) %. И те и другие, как правило, не люминесцируют при традиционном возбуждении. Причем в спектре ИКЛ отчетливо различаются примесные ионы одного и того же элемента, но разной валентности и находящиеся в позициях с разными координационными числами (к.ч.) [17]. На рис.2 приведен спектр ИКЛ (режим «А») иттрий-алюминиевого граната, активированного марганцем (0,3 мол.%), с содержанием неконтролируемых примесей менее  $10^{-5}$  мол.%. В спектрограмме отчетливо проявляются полосы  $Mn^{4+}$  в позициях с к.ч. 6 (1) и 4 (2), полосы  $Mn^{2+}$  в позициях с к.ч. 6 (3) и 4 (4), узкие полосы (5-18) неконтролируемых примесей редкоземельных ионов (преимущественно  $Nd^{3+}$ ) и широкая полоса (в области линии 18) собственного дефекта, обусловленного наличием

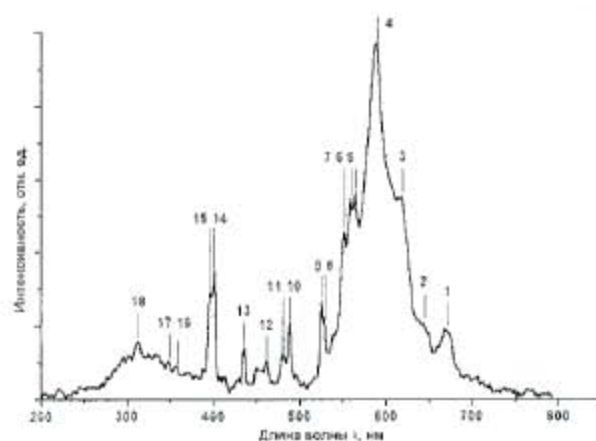


Рис.2. Спектр ИКЛ иттрий-алюминиевого граната, активированного марганцем (0,3 мол.%) с содержанием неконтролируемых примесей менее  $10^{-5}$  мол.%.

$Mn^{4+}$ . Эта спектрограмма наглядно иллюстрирует высокую чувствительность ИКЛ к наличию в кристаллах примесных ионов с небольшим содержанием, что очень важно для проведения качественного анализа. (В кристаллах лейкосапфира легко регистрируются ионы хрома с содержанием менее  $10^{-7}$ % [14]).

2) **Количественный анализ примесных ионов в кристаллах.** Изменение содержания примесей от минимально фиксируемой величины до приблизительно 0,1% сопровождается увеличением интенсивности соответствующей полосы люминесценции. При содержании примеси более 0,1%, как и при традиционных способах возбуждения, проявляется концентрационное тушение, приводящее к уменьшению интенсивности полосы. Но при этом, как правило, наблюдается увеличение ширины соответствующих полос люминесценции [20-21]. Эти эффекты могут быть использованы для количественного определения содержания примесей в кристаллах. В полупроводниковых кристаллах ( $E_g < 3,5$  эВ) диапазон определения содержания примеси по интенсивности ее полосы может быть расширен за счет привлечения информации о поведении краевой люминесценции. Интенсивность последней уменьшается с ростом содержания примеси. И, например, в кристаллах  $ZnSe-Mn$ , краевая люминесценция не наблюдается вообще при содержании примеси марганца более 0,3 мол.% ( $10^{17}$  см $^{-3}$ ). Однако начальная точка концентрационного тушения внутрицентральной полосы  $Mn^{2+}$  находится в области монотонного спада интенсивности краевой люминесценции (рис.3). Поэтому одновременное привлечение информации об интенсивности внутрицентральной и краевой люминесценции исключает неоднозначность определения содержания примеси в области начала концентрационного тушения.

3) **Идентификация минералов и минеральный**

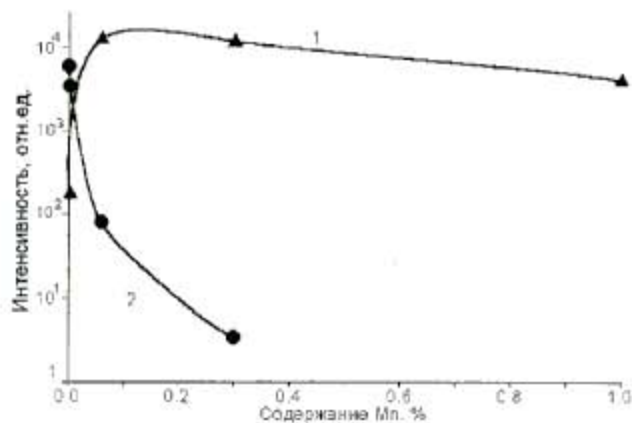


Рис.3. Зависимость интенсивностей внутрицентровой (1) и краевой (2) полос ИКЛ от содержания марганца в кристаллах ZnSe:Mn.

*анализ.* В спектре ИКЛ отчетливо регистрируется изменение длины волны максимума излучения ЦЛ, образованных примесным ионом одного типа, но находящихся в разных кристаллических матрицах [20-21]. Это позволяет не только объективно идентифицировать сам минерал, но и количественно определить содержание в нем другой минеральной примеси, которая, как правило, снижает качество добываемого минерального сырья и получаемого из него конечного продукта. Нами показана высокая чувствительность ИКЛ-метода (на уровне  $10^{-6}$ ) на присутствие в кварцевом сырье примеси полевого шпата, карбонатов и апатита [22], а также на наличие примеси кальцита в магнезите [23], применяемого в качестве исходного сырья для производства огнеупоров.

4) *Определение качества керамики и стекла.* Если в кристаллах доминируют полосы примесных центров люминесценции, то в керамике и стеклах преимущественно люминесцируют собственные центры. В керамике — это центры, содержащие анионные или катионные вакансии, а в стеклах — более сложные образования. Наличие этих дефектов и их тип определяют качество керамики и стекла. Каждый тип дефекта проявляется в спектре ИКЛ в виде характерных полос, параметры которых могут быть использованы для определения качества изделия и для корректирования технологического процесса изготовления керамики и стекла. Особый интерес представляют стекла, так как они считаются слабо люминесцирующими веществами, и в них, практически, не возбуждается КЛ [1,2], а ФЛ очень слаба. Тем не менее, в фотовозбуждении охлажденных щелочно-силикатных стекол наблюдали ранее [24] слабую люминесценцию: либо центра L с полосой при 345-357 нм, либо центра L<sub>1</sub> с полосой при 402 нм. Причем центр L<sub>1</sub> наблюдался только в стеклах с повышенной степенью дальнего порядка, что служило основанием для определения качества

стекла. В то же время эти стекла обладают очень яркой ИКЛ, и в спектре ИКЛ одновременно наблюдается излучение не только этих двух ЦЛ, но и излучение третьего ЦЛ при 510 нм, обусловленного немостиковым атомом кислорода. Более высокая информативность спектра ИКЛ позволяет более объективно определить качество керамики и стекла, в том числе и световодов.

5) *Анализ органических веществ.* Спектр ИКЛ чистых органических веществ (твердых и жидких) представляет собой набор полос с хорошо развитой колебательной структурой, соответствующих оптическим переходам в органических молекулах, составляющих вещество. Для иллюстрации на рис. 4 приведен спектр ИКЛ бензола.

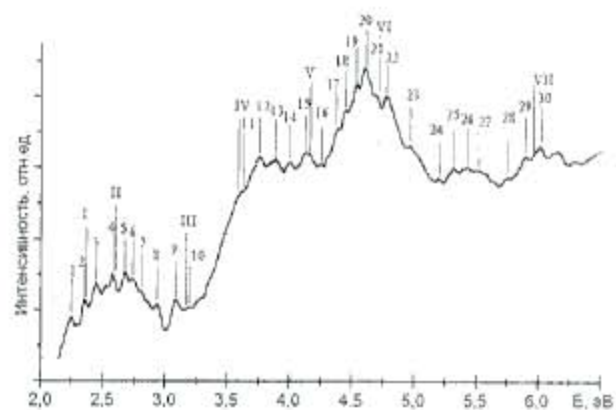


Рис.4. Спектр ИКЛ бензола (режим «А»)

В его структуре отчетливо проявляются полосы, соответствующие электронным переходам (обозначены римскими цифрами) между подуровнями синглетных и триплетного состояний. В частности, полосы I, II и III соответствуют синглет-триплетному переходу между подуровнями  ${}^1B_{1u} \Rightarrow {}^3B_{1u}$  (I),  ${}^1E_{1u} \Rightarrow {}^3E_{1u}$  (II) и  ${}^1E_{1u} \Rightarrow {}^3B_{1u}$  (III). Полосы IV и V — триплет-синглетному переходу между подуровнями  ${}^3B_{1u} \Rightarrow {}^1E_{1u}$  и  ${}^3E_{1u} \Rightarrow {}^1A_{1g}$  (V). А полосы VI и VII — синглет-синглетному переходу:  ${}^1B_{2u} \Rightarrow {}^1A_{1g}$  (VI) и  ${}^1B_{1u} \Rightarrow {}^1A_{1g}$  (VII). Колебательная структура спектра ИКЛ (обозначена арабскими цифрами) хорошо соответствует колебательной структуре, проявляемой в спектрах поглощения этих же молекул. Такой богатой спектральной информации не получали ранее ни в излучении, ни в поглощении. Однако следует отметить, что растворы органических веществ обладают гораздо меньшей способностью к люминесценции.

6) *ИКЛ-метод для научных исследований.* Спектральный ИКЛ-анализ органических веществ указывает на широкие возможности ИКЛ-метода при проведении научно-исследовательских работ. Еще более широкие возможности ИКЛ-метода проявляются при регистрации спектра в режиме

«В». В спектрограммах этого режима регистрации в первую миллисекунду после электронного пучка при комнатной температуре образцов устойчиво наблюдается тонкая структура полос. (Подобная, но менее развитая тонкая структура наблюдается в спектре ФЛ охлажденных образцов). Для разных веществ и спектральных полос ИКЛ она имеет различную природу. В частности, в веществах, содержащих примесные ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , она обусловлена парными взаимодействиями этих ионов [16-17]. В щелочно-силикатных стеклах она связана с локальными колебаниями фрагментов, содержащих катионы щелочных металлов. В полосе краевой люминесценции полупроводников тонкая структура связана со свечением свободных и локализованных экситонов [25] и с электрон-фононным взаимодействием [26]. Электрон-фононное взаимодействие проявляется и в полосах внутрицентральной люминесценции [19, 27]. Причем в спектре ИКЛ наблюдается как стоксовая, так и антистоксовая группы линий электрон-фононных переходов. Тонкая структура полос ИКЛ несет много информации о структуре вещества, о природе самих ЦЛ и их энергетической структуре, о взаимодействии центров люминесценции с окружающей средой.

Таким образом, по спектрам ИКЛ можно проводить точный качественный и количественный анализ содержания примесей и собственных дефектов в веществе, проводить идентификацию самого вещества и его минерального состава, определять качество вещества, определять природу центров люминесценции, уточнять их энергетическую структуру, характер их взаимодействия с окружающей средой и многое другое.

#### Другие возможности спектрального ИКЛ-метода анализа

ИКЛ чувствительна к фазовым превращениям в веществе. Это проявляется в скачках интенсивности и смещении центров полос ИКЛ ЦЛ различного типа. Эта особенность ИКЛ позволила обнаруживать новые фазовые превращения. Например, в хризотил-асбесте в интервале температуры прокаливания образцов  $T_{\text{пр}} = 560-570$  К обнаружен резкий скачок интенсивности внутрицентральной полосы ИКЛ  $\text{Mn}^{2+}$ . Позже в Институте геофизики Уральского отделения РАН при этой температуре образцов хризотил-асбеста было зарегистрировано резкое увеличение электрического сопротивления [28], отражающее наличие фазового перехода. В керамике состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , при содержании компонентов 0,7  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0,15  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 0,15  $\text{CeO}_2$  наблюдается скачки интенсивности внутрицентральных полос ИКЛ собственных ЦЛ, образованных анионными и катионными вакансиями. В Институте высоко-

температурной электрохимии УрО РАН факт фазового превращения в керамике такого состава был подтвержден рентгенофазовым анализом.

На примере синтетических и природных драгоценных камней: рубина, сапфира, шпинели и топаза показана перспективность использования ИКЛ в геммологии - науке о драгоценных камнях, как быстрого неразрушающего метода определения не только минерального вида камня и его происхождения, но и как объективного метода определения качества драгоценных камней [20]. На рис.5 приведены спектры ИКЛ (режим «А») нескольких разновидностей берилла.

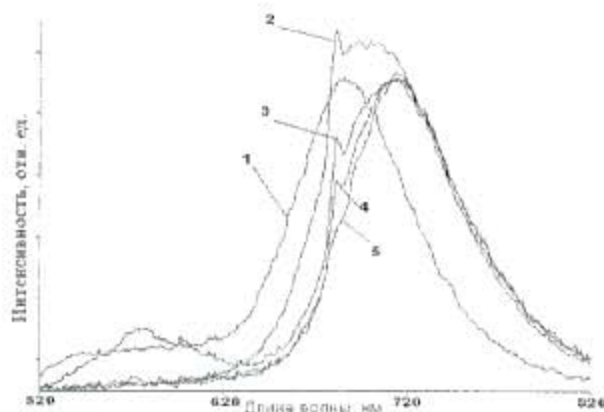


Рис.5. Спектр ИКЛ разновидностей берилла (режим «А»): бесцветный (1), прозрачный зеленоватый (2), непрозрачный зеленый (3), в «рубашке» изумруда (4), изумруд (5).

Этот рисунок наглядно иллюстрирует возможности применения ИКЛ-метода при разбраковке камней одного и того же минерального вида.

Результаты применения ИКЛ-метода анализа в геологии, минералогии, в системах сепарации минералов из горной породы показали его высокую эффективность. Так, вместе с сотрудниками ВИМС (г. Москва) исследовалась ИКЛ породообразующих минералов (кварц, карбонаты, флюорит, корунд) на предмет выявления в спектре излучения признаков, определяющих типоморфные характеристики месторождений разных генетических типов. Такие характеристики были обнаружены в промышленных месторождениях кварцевого сырья [29]. Обнаружены типоморфные особенности спектра ИКЛ карбонатов, образовавшихся в разных температурных условиях, и флюорита из месторождений разных формационно-генетических и минеральных типов [30].

При проведении исследований на алмазодобывающих предприятиях нами было показано, что при нашем способе возбуждения люминесценции из-за ее высокой яркости повышается процент люминесцирующих алмазов. Поэтому замена рентгенолюминесцентных сепараторов алмазов

[31] на ИКЛ-сепараторы должна привести к повышению эффективности выбора алмазов из горной породы.

*Фотографический метод* эффективен при анализе структуры кристаллов и для обнаружения микроминеральных включений и других неоднородностей в анализируемом веществе.

### Выводы

Таким образом, на основе представленных результатов можно сделать вывод о том, что:

- 1) ИКЛ является не модификацией стационарной катодолюминесценции и ее импульсного варианта, а новым видом, классифицируемым по способу возбуждения;
- 2) применение импульсной катодолюминесценции существенно расширяет возможности практического люминесцентного анализа конденсированных сред;
- 3) возможность быстрого проведения высокоинформативного анализа вещества, находящегося в рабочих условиях, посредством ИКЛ выдвигает такой анализ на одно из лидирующих мест среди всех известных люминесцентных способов анализа вещества;
- 4) ИКЛ-метод не имеет мировых аналогов, и его возможности выявлены не в полной мере.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А. и др. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во Московского ун-та, 1962, 510 с.
2. Люминесцентный анализ. / Под ред. Константиновой-Шлезингер М.А., М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961, 400 с.
3. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев, Наукова думка, 1978, 296 с.
4. Ramseyer K., Millis J. // *Minerogical Magasin*, 1988, V.53, P. 669-677.
5. Ramseyer K., Fisher J., Matter A. et al. // *J. of Sed. Petr.* 1989, V.9, P. 6169-622.
6. Ehrenberg W., Franks J. // *Proceeding of the Physical Society (London)*, 1953, Sec.B, V.66, Part 12, N 408B, P.1057-1066.
7. Вавилов В.С., Ключанов А.А., Сушкевич К.Д. и др. // *ФТТ*, 1995, Т.37, №2, С.312-317.
8. Месяц Г.А., Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. // *Письма в ЖТФ*, 1992, Т. 18, N3, С.87-90.
9. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. // *ЖТФ*, 1993, Т.63, N3, С.52-64.
10. Соломонов В.И., Осипов В.В., Михайлов С.Г. // *ЖПС*, 1993, Т.59, №1-2, С.107-113.
11. Загулов Ф.Я., Месяц Г.А., Михайлов С.Г. и др. // *Авт. свид-во СССР*, №1427251, МКИ - G01N 21/64, Бюл. №13, приоритет от 15.11.1990.
12. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. // *Патент России* №2057322, МПК - G01N 21/66, Бюл. №9, 1996, приоритет от 31.01.1996.
13. Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г. и др. *Высокоэнергетическая электроника твердого тела*. Новосибирск, Наука, 1982, 228 с.
14. Соломонов В.И. О механизме возбуждения импульсной катодолюминесценции. / В кн.: *Детектирование ионизирующих излучений: Межвузовский сб-к*. Екатеринбург: УГТУ, 1996, С.85-96.
15. Липчак А.И., Михайлов С.Г., Соломонов В.И. // *ПТЭ*. 1997, №2, С. 78-80.
16. Месяц Г.А., Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Осипов В.В. // *ДАН*, 1994, Т.339, №6, С.757-760.
17. Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Дейкун А.М. // *Опт. и спектр.*, 1996, Т.80, N3, С.447458.
18. Ельячанинов А.С., Загулов Ф.Я., Коровин С.Д. и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Электрофизическая аппаратура*. 1987, №23, С.33-36.
19. Волков В.В., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. и др. // *Неорган. материал.*, 1996, Т.32, №4, С.455-458.
20. Mickailov S.G., Osipov V.V., Solomonov V.I. et al. // *Journal Gemology*, 1996, V.25, №40, P.297-303.
21. Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Осипов В.В. и др. // *Записки Всероссийского минералогического общества*, 1994, Ч. СХХIII, №6, С. 39-51.
22. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И., Ключкин И.Ю. // *Патент России* №2056627, МКП - G01N 21/64, Бюл. №8, 1996, приоритет от 29.06.1992.
23. Бахтерев В.В., Михайлов С.Г., Соломонов В.И., Липчак А.И. // *Огнеупоры и техническая керамика*, 1997, №7, С.28-31.
24. Silin A.P., Truchin A.N. Point defects and elementary excitation in crystal and glass SiO<sub>2</sub>. // *Riga, Zinatne*, 1985, p.244.
25. Липчак А.И., Михайлов С.Г., Соломонов В.И. и др. // *Опт. и спектр.*, 1997, Т.83, №6.
26. Соломонов В.И., Шульгин Б.В., Осипов В.В. и др. // *Письма в ЖТФ*, 1995, Т.21, №10, С.29-33.
27. Михайлов С.Г., Соломонов В.И. // *Опт. и спектр.*, 1996, Т.80, №5, С.781-784.
28. Бахтерев В.В., Соломонов В.И. // *Неорган. материал.*, 1995, Т.31., №4, С.567-572.
29. Бушев А.Г., Габлин В.А., Михайлов С.Г. и др. Люминесцентные характеристики кварца эндогенных месторождений. / В инф. сб-ке: *Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов*. М.: ВИМС, 1995, Вып.137, С. 159-167.
30. Бушев А.Г., Габлин В.А., Квитко Т.А. и др. Люминесценция карбонатов и ее поисковое значение. / В сб-ке: *Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов*. М.: ВИМС, 1995, Вып.137, С. 167-173.
31. Гомон Г.О. Алмазы. М.: 1966, 146 с.