

П. Я. ЯРОШ, Ф. П. БУСЛАЕВ, Л. А. ШЕРСТОБИТОВА

МИКРОТОПОГРАФИЯ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СФАЛЕРИТЕ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 XII 1971)

До настоящего времени существуют противоречивые данные о локализации центров окраски и люминесценции в объеме кристалла. Одни авторы считают, что указанные центры распределены равномерно в решетке кристалла; другие, наоборот, полагают, что центры расположены на поверхности микроблоков или связаны с трехмерной сеткой дислокаций (^{1, 2}). Эти выводы были сделаны на основании методов оптической микроскопии, не позволяющих наблюдать микротопографию центров окраски и люминесценции. Визуализация этих центров на элементарном уровне была достигнута методом электронно-микроскопического декорирования щелочногалоидных кристаллов. В окрашенных кристаллах NaCl этим методом выявлены как отдельные центры, так и скопления их, и показано, что такие кристаллы состоят из областей различной дефектной структуры и разного знака суммарного заряда (³).

Нами метод электронно-микроскопического декорирования применен для изучения микротопографии центров в кристаллах природного сфалерита. Изучены сфалериты из колчеданных месторождений Урала, Казахстана и Алтая.

Крупные зерна сфалерита раскалывались по спайности на воздухе. На поверхность свежих сколов в вакууме напыляли микронавеску золота и укрепляющий угольный слой по известной методике (⁴). Пленку отделяли растворением образца в подогретой соляной кислоте. Полученные препараты просматривались в электронном микроскопе УЭМВ-100В.

Обнаружено, что на поверхности сколов кристаллов нелюминесцирующего сфалерита декорирующие частицы золота расположены в основном равномерно, а величина частиц примерно одинакова (рис. 1а). (рис. 1, см. вкл. к стр. 1439).

На поверхности сколов люминесцирующего сфалерита распределение декорирующих частиц весьма неравномерное. На общем фоне равномерно расположенных частиц встречаются участки, полностью лишенные декорирующих частиц, — «мертвые зоны» или же участки, покрытые частицами с большой плотностью. Форма таких зон чаще всего круглая со средним радиусом около 0,5 м (рис. 1б, в). Границы зон четкие, величина частиц в них выше фона.

Образцы люминесцирующих сфалеритов подверглись термообработке. Отжиг кристаллов проводился при температуре 500° в течение 3 час. с последующим охлаждением в воде при температуре 0°. После термообработки сфалерит не люминесцировал. Полученные с этих образцов картины декорирования значительно отличались от картин исходного образца. Исчезли мелкие зоны радиусом менее 0,2 м. Значительно уменьшилось количество более крупных зон.

Экспериментально показано, что точечные дефекты и их скопления, находящиеся в объеме кристалла, являются электрически активными центрами, на которых происходит кристаллизация декорирующего вещества. По расположению, количеству и величине декорирующих частиц на по-

верхности скола кристалла можно судить о распределении плотности и электрической структуре точечных дефектов и их скоплений в объеме кристалла ⁽⁵⁾. Таким образом, равномерное распределение декорирующих частиц на поверхности сколов нелюминесцирующего сфалерита свидетельствует об отсутствии скоплений дефектов, об однородности кристаллов. В противоположность этому, наличие «мертвых зон» и зон с повышенной плотностью частиц на поверхности сколов люминесцирующих кристаллов говорит о существовании скоплений точечных дефектов в их объеме.

Как было показано В. П. Власовым и др. ⁽⁶⁾, золото на начальных стадиях осаждения кристаллизуется преимущественно на отрицательно заряженных активных центрах. Следовательно, зоны с повышенной плотностью декорирующих частиц можно считать отрицательно заряженными, а «мертвые зоны» — положительно заряженными участками поверхности скола. Весь кристалл является неоднородным, содержащим области разной дефектной структуры и разного знака суммарного заряда. Большая плотность декорирующих частиц или их полное отсутствие в зонах свидетельствует о большой плотности активных центров, а значит и о большой плотности дефектов в их скоплениях, что приводит к сильному обменному взаимодействию и образованию новой микрофазы. Наличие четких границ зон объясняется скачком потенциала на границе двух фаз.

По вышеописанной методике для контроля были изучены два образца синтетического сфалерита — люминесцирующий и нелюминесцирующий. Полученные картины декорирования оказались полностью тождественны картинам соответствующего природного сфалерита (рис. 1г).

Таким образом, обилие скоплений дефектов в люминесцирующих сфалеритах и их отсутствие в нелюминесцирующих свидетельствуют о том, что такого рода дефекты кристаллической решетки, по всей вероятности, ответственны за люминесценцию. Это подтверждается и результатами термообработки: скопления дефектов не стабильны и распадаются с исчезновением люминесценции.

Одной из наиболее вероятных причин агрегации дефектов в природных кристаллах сфалерита является естественное радиационное облучение минерала, источник которого находится в нем самом. Люминесцирующий сфалерит отличается от нелюминесцирующего относительно повышенной радиоактивностью ⁽⁷⁾. Установлено, что эта радиоактивность обусловлена наличием субмикроскопической примеси урана. Аналогичное явление агрегации центров окраски наблюдалось при реакторном облучении щелочно-галогенных кристаллов ⁽⁸⁾. Как и в нашем случае, скопления дефектов в таких кристаллах термически не стабильны.

Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
27 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Д. Клемент, Изв. АН СССР, сер. физ., **39**, 86 (1965). ² А. А. Эланго, Р. И. Гиндина, Кристаллография, **9**, 712 (1964). ³ Методы электронной микроскопии минералов, «Наука», 1969, стр. 157. ⁴ Г. И. Дистлер, В. Н. Лебедева, В. В. Москвин, Кристаллография, **14**, 664 (1969). ⁵ Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, сер. физ., **32**, 1044 (1968). ⁶ В. П. Власов, Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, Кристаллография, **15**, 2, 348 (1970). ⁷ П. Я. Ярош, Ю. Ф. Юрин, Зап. Всесоюз. Мин. общ. сер. 2, **95**, в. 6, 748 (1966). ⁸ К. И. Шварц, Ю. А. Экманис, ФТТ, **15**, 2, 348 (1970).