

П.К. Горбенко, канд. физ.-мат. наук

А.А. Ковтун, канд. физ.-мат. наук

А.В. Рогоза, канд. физ.-мат. наук

Ю.Е. Шоломий, студент

Черниговский национальный технологический университет, г. Чернигов, Украина

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОБЛУЧЕННЫХ РЕНТГЕНЛУЧАМИ КРИСТАЛЛОВ KCl И KCl:LiCl

П.К. Горбенко, канд. физ.-мат. наук

А.О. Ковтун, канд. физ.-мат. наук

О.В. Рогоза, канд. физ.-мат. наук

Ю.С. Шоломий, студент

Чернігівський національний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОПРОМІНЕНИХ РЕНТГЕНПРОМЕНЯМИ КРИСТАЛІВ KCl ТА KCl:LiCl

Petr Gorbenko, PhD in Physico-mathematical Sciences

Anatoliy Kovtun, PhD in Physico-mathematical Sciences

Aleksandr Rogoza, PhD in Physico-mathematical Sciences

Yuriy Sholomiy, student

Chemigov National University of Technology, Chernigov, Ukraine

THE THERMOLUMINESCENCE OF KCl AND KCl:LiCl CRYSTALS IRRADIATED BY X-RAYS

Методом исследования спектров оптического поглощения и спектров термолюминесценции установлено, что кристаллы KCl высокой чистоты и кристаллы KCl с примесью ионов Li^+ , облученные рентгенлучами при 293 K, обесцвечиваются при нагревании благодаря диффузии и аннигиляции дырочных центров с F-центрами.

Ключевые слова: облучение, ионы Li^+ , спектр оптического поглощения, термолюминесценция, дырочные центры, F-центры.

Методом дослідження спектрів оптичного поглинання та спектрів термолюмінесценції встановлено, що кристали KCl високої чистоти та кристали KCl з домішкою іонів Li^+ , опромінених рентгенпроменями при 293 K, обезбарвлюються при нагріванні завдяки дифузії та анігіляції діркових центрів з F-центрами.

Ключові слова: опромінення, іони Li^+ , спектр оптичного поглинання, термолюмінесценція, діркові центри, F-центри.

Using the method of optical absorption spectrum and thermoluminescence spectrum investigation, it was established that pure KCl and KCl with Li^+ ions admixture are decolorized while heating after being irradiated by X-rays at 293 K because of diffusion and annihilation of hole centers with F-centers.

Key words: irradiation, Li^+ ion, optical absorption spectrum, thermoluminescence, hole center, F-center.

Вступление. В работах [1; 2] показано, что кристаллы KCl высокой чистоты, облученные рентгенлучами при 77 K, частично термически обесцвечиваются в результате диффузии и аннигиляции дырочных центров с F-центрами, если нагревать образцы от 77 до 353 K. Кристаллы с F- и V_3 -центрами полностью термически обесцвечиваются при повышении температуры от 353 до 495 K [1; 2].

Мы предлагаем два механизма термовысвечивания рентгенизованных кристаллов:

1. Термоионизация F-центров и рекомбинация зонных электронов с дырочными центрами.

2. Диффузия и аннигиляция дырочных центров с F-центрами.

Чтобы понять сложные ионно-электронные процессы термического обесцвечивания рентгенизованных кристаллов, важно установить, какой из двух предполагаемых механизмов имеет место. Чтобы выяснить этот вопрос, мы сравнили основные параметры кривых термолюминесценции чистых и примесных кристаллов, отличающихся дырочной компонентой.

Методы и результаты. На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения кристаллов KCl и KCl:LiCl, облученных рентгенлучами при комнатной температуре. С уве-

личением концентрации ионов Li^+ в кристалле V_3 -центры пропадают и возникают $V_2'(Li^+)$ - и $V_2''(Li^+)$ -центры, которые сильно отличаются термической стабильностью. Максимумы $V_2'(Li^+)$ - и $V_2''(Li^+)$ -полос (5,10 и 5,50 эВ) легко определяются после термического обесцвечивания кристаллов. $V_2'(Li^+)$ - и $V_2''(Li^+)$ -центры возникают не только в результате рентгенизации кристаллов $KCl:LiCl$ при комнатной температуре. Их можно получить путем нагревания кристаллов с $V_1(Li^+)$ -центрами, которые представляют собой межузельные атомы галоида, локализованные возле ионов Li^+ [3]. По всей видимости, с повышением температуры от 77 до 293 К межузельные атомы хлора диффундируют и локализуются возле дефектов кристаллической решетки. Следовательно, составной частью $V_2'(Li^+)$ - и $V_2''(Li^+)$ -центров является межузельный атом галоида.

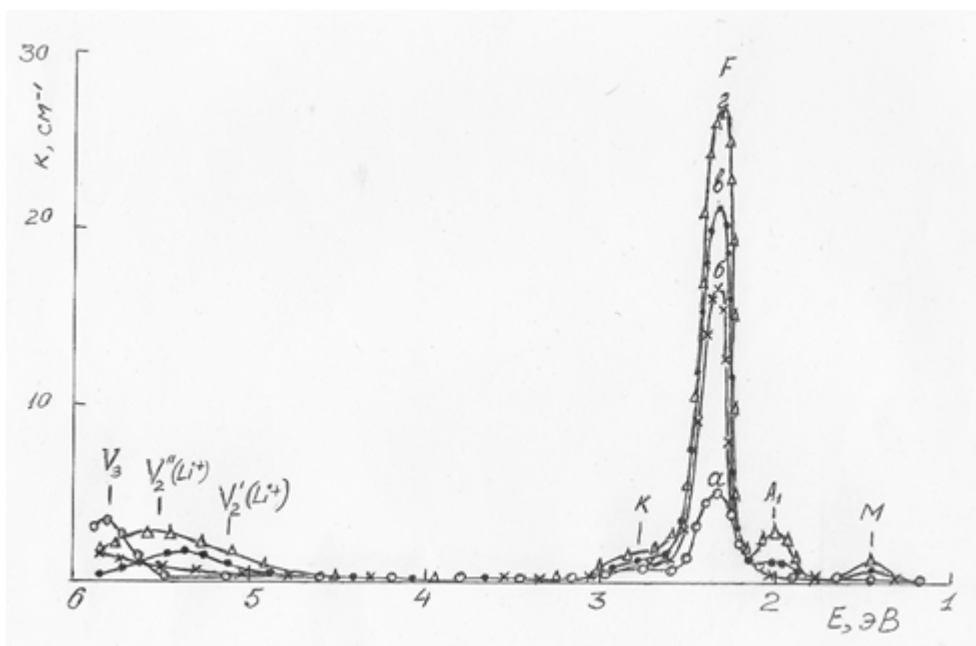


Рис. 1. Спектры оптического поглощения при 77 К кристаллов KCl и $KCl:LiCl$, облученных рентгеновскими лучами в течение 15 минут при 293 К: а – кристалл KCl высокой чистоты; б, в, г – кристаллы с примесями ионов Li^+ (соответственно 0,01; 0,1 и 1 мол. % $LiCl$ в шихте)

На рис. 2 приведены кривые термолюминесценции кристаллов KCl и $KCl:LiCl$. Кривые термолюминесценции характеризуются такими основными параметрами: положением термопиков и энергией активации. В спектрах чистых кристаллов наблюдается один пик термолюминесценции с максимумом при 450 К. В спектрах кристаллов $KCl:LiCl$ (0,01 мол. % $LiCl$ в шихте) наблюдаются два пика термолюминесценции: при 360 и 450 К. На кривой термовысвечивания кристаллов $KCl:LiCl$ (1 мол. % $LiCl$ в шихте) имеются два пика люминесценции, соответствующих температурам 360 и 480 К (все пики первого порядка). Пикам при 360, 450 и 480 К соответствуют энергии активации 0,62; 0,58 и 3,12 эВ соответственно.

Таким образом, высокотемпературный пик термолюминесценции кристаллов $KCl:LiCl$ (1 мол. % $LiCl$ в шихте) отличается более высокими параметрами по сравнению с параметрами термопика чистых кристаллов KCl . Следовательно, полное термовысвечивание чистых кристаллов KCl происходит вследствие диффузии и аннигиляции дырочных центров с F -центрами, поскольку чистые и примесные рентгенизованные кристаллы отличаются только дырочной компонентой.

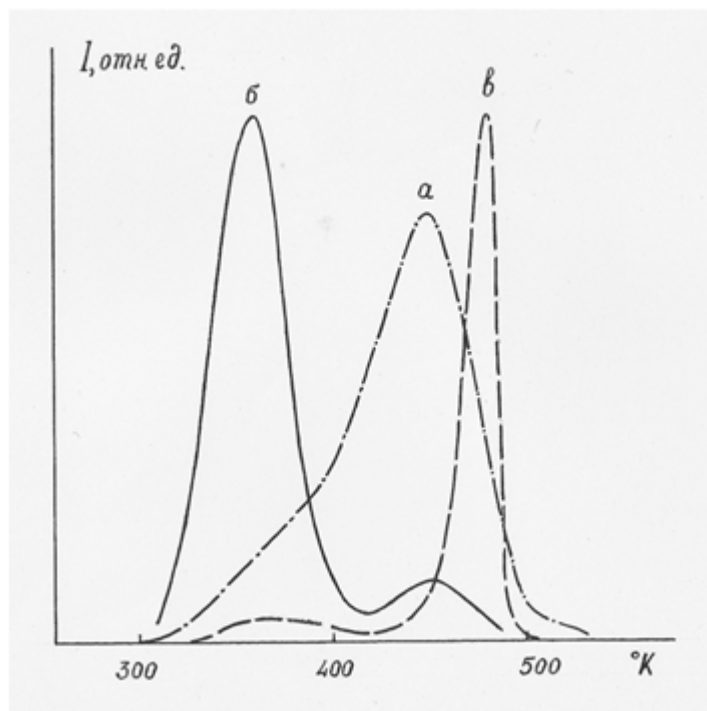


Рис. 2. Кривые термовысвечивания кристаллов KCl и $KCl:LiCl$, рентгенизованных в течение 30 минут при 293 К: а – кристалл KCl высокой чистоты; б, в – кристаллы с примесями ионов Li^+ (соответственно 0,01 и 1 мол. % $LiCl$ в шихте)

Исследования проводились на облученных рентгенлучами кристаллах KCl высокой чистоты, а также с примесью ионов Li^+ , выращенных по методу Киропулоса в платиновом тигле во избежание попадания неконтролируемой примеси в расплав соли.

Исходным сырьем для выращивания кристаллов брали соль хлористого калия марки “Х4”, из которой затем удалены ионы неконтролируемой примеси путем двойной перекристаллизации в полностью химически обессоленной воде, очищенной с помощью фильтров катионирования и анионирования. Метод перекристаллизации при очистке соли заключался в следующем. При температуре кипения воды растворяют соль марки “Х4” до насыщения. Насыщенный раствор затем охлаждают до комнатной температуры, вследствие чего раствор становится пересыщенным и соль хлористого калия выпадает на дно сосуда. Неконтролируемая примесь остается в растворе, поскольку она составляет небольшой процент в порошке. Раствор примесью сливали, а с оставшейся в сосуде солью повторяли аналогичную процедуру.

Из очищенной указанной выше способом соли в платиновом тигле выращивали кристаллы KCl , чистоту которых контролировали методом эмиссионного спектрального анализа. Оказалось, что следов каких-либо примесей в кристалле не обнаружено. Проверку кристаллов на чистоту проводили в лаборатории спектрального анализа института геохимии и физики минералов АН Украины. Для выращивания кристаллов с примесью ионов Li^+ в шихту добавляли определенный молярный процент $LiCl$ марки ОС4.

Подъем кристалла, регулирование температуры расплава в печи, а также подача воды для охлаждения штока с затравкой при выращивании кристаллов осуществлялись автоматически. После выращивания кристаллы остывали медленно вместе с печью.

Облучение кристаллов рентгеновскими лучами осуществляли с помощью аппарата РУП-200 при напряжении на трубке 140 кВ и токе 15 мА. Использовалась трубка с вольфрамовым антикатодом.

Для получения кривых термовысвечивания кристаллы помещали в вакуумный криостат, закрепленный с помощью каретки в камере для образцов спектрофотометра СФ-4. С

помощью нагревателя на кристаллодержателе кристалл равномерно нагревали. Постоянная скорость нагревания (примерно, 12 град/мин) устанавливалась путем подбора определенного по величине тока в обмотке нагревателя. Свет термолюминесценции падал на фотоумножитель ФЭУ-19, помещающийся в специальной камере, смонтированной на спектрофотометре вместо камеры для фотоэлементов. Фотоумножитель ФЭУ-19 подключали к электронному автоматическому потенциометру, с помощью которого регистрировали кривые термовысвечивания. Питание фотоумножителя осуществляли с помощью высоковольтного стабилизатора напряжения. В процессе эксперимента с помощью вакуумной системы в криостате поддерживали давление около 10^{-3} мм рт. ст.

Для измерения спектров оптического поглощения образцы помещали в стеклянный вакуумный криостат, в котором с помощью азотных ловушек доводили давление до 10^{-3} мм. рт. ст. Жидкий азот заливался в трубку, которая оканчивается кристаллодержателем. Температуру исследуемых образцов можно изменить от 77 до 600 К при помощи нагревателя, вмонтированного на кристаллодержателе. Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4 сквозь кварцевые окна криостата, которые прозрачны для света соответствующего спектру поглощения окрашенных рентгенлучами кристаллов. Температуру образца измеряли термопарой (хромель-копель), спай которой плотно запрессован в высверленном на кристаллодержателе гнезде.

Список использованных источников

1. Горбенко П. К. Природа и свойства дырочных центров в кристаллах KCl / П. К. Горбенко, А. А. Ковтун // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – С. 2766-2769.
2. Горбенко П. К. Структура и превращение дырочных центров в кристаллах KCl и NaCl / П. К. Горбенко, Н. П. Калабухов, А. А. Ковтун // УФЖ. – 1972. – Т. 17, № 11. – С. 1866-1873.
3. Schoemaker D., Kolopus J.L. Phys. Rev. B; Solid State. 1970. – Т. 2. – P. 1148.

УДК 667.6

В.О. Комаха, аспірант

Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ, Україна

В.А. Свідерський, д-р техн. наук

Національний технічний університет України “Київський політехнічний Інститут”, м. Київ, Україна

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

В.А. Комаха, аспирант

Киевский национальный торгово-экономический университет, г. Киев, Украина

В.А.Свидерский, д-р техн. наук

Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, г. Киев, Украина

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Volodymyr Komakha, PhD student

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

Valentyn Sviderskyi, Doctor of Technical Sciences

National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

ENERGY PROPERTIES OF MODIFIED CARBONATE FILLERS SURFACE

Наведено результати досліджень енергетичного стану поверхонь вітчизняних карбонатних наповнювачів як вихідних, так і механоактивованих у присутності аніонних ПАВ. Встановлено, що на зміну властивостей поверхні значний вплив має природа останніх і їх концентрація. Модифікований наповнювач характеризується вищою спорідненістю до неполярних субстратів, що дозволить йому краще розподілятися у матриці полімеру готового покриття.

Ключові слова: карбонатні наповнювачі, механоактивація, концентрація ПАВ, енергетичний стан поверхні.

Приведены результаты исследований энергетического состояния поверхностей отечественных карбонатных наполнителей как исходных, так и механоактивированных в присутствии анионных ПАВ. Установлено, что на из-