

генерації центрів забарвлення, що зумовлює підвищення ефективності утворення центрів забарвлення у даному класі кристалів.

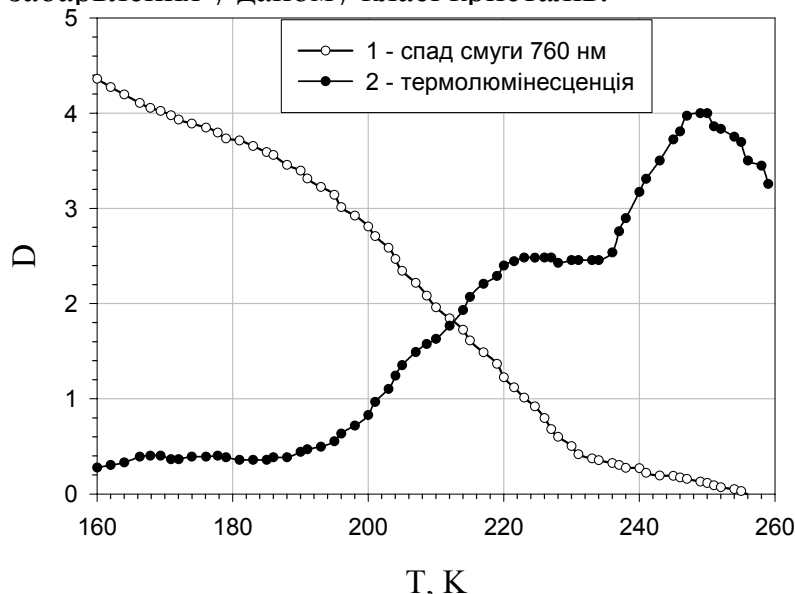


Рис. 4. Спад смуги поглинання 760 нм і термолюмінесценція кристала $\text{SrCl}_2\text{-Eu-K}$

Література

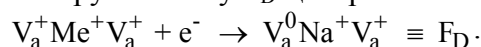
1. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів дво- і тривалентних металів. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. Львів, 2000, С. 32.
2. Говор Н.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Термоиндуцированные дырочные процессы в кристаллах $\text{SrCl}_2 - \text{Me}^+$. // ФТТ. – 1993, т.35, № 12. – С. 3308–3310.
3. Говор М.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Тунельний механізм рекомбінації центрів забарвлення в кристалах $\text{SrCl}_2 - \text{Me}^+$. // УФЖ. – 1993, т.38, № 9. – С. 1315–1320.
4. Крочук А.С., Чорний З.П., Говор М.В. Міграція V_K – центрів у кристалах $\text{SrCl}_2 - \text{Me}^+$. // УФЖ. – 1992. – т.37, № 8. – С. 1252 – 1259.
5. Чорний З.П., Качан С.І., Пірко І.Б. Салапак В.М. M_A^+ – центри в кристалах зі структурою флюориту. Механізм утворення фотоіндукованого дихроїзму. Вісник НУ "Львівська політехніка" "Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки" – 2001, № 427. – С. 109 – 115.

УДК 535.343.2

Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук; І.Б. Пірко,
доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат. наук – УкрДЛТУ;
С.І. Качан, Т.М. Кушнір – НУ "Львівська політехніка"

ЕФЕКТ РАДІАЦІЙНОЇ ПАМ'ЯТІ У КРИСТАЛАХ $\text{SrF}_2\text{-Na}$

Показано, що при оптичному знебарвленні M_A^+ -центрів при 80 К у кристалах $\text{SrF}_2\text{-Na}$ остов M_A^+ -центра приймає $V_a^+ \text{Me}^+ V_a^+$ -конфігурацію, в якій всі три точкові дефекти розташовані по діагоналі куба. Повторне опромінення оптично знебарвленого кристала Х-променями генерує в ньому F_D -центри:

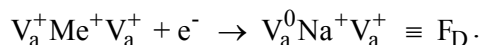


$F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворення у кристалах $\text{SrF}_2\text{-Na}^+$ відбуваються при $T=135$ К на відміну від $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень, які проявляються при $T>200$ К.

*Z.P. Chornij, I.B. Pirko, V.M. Salapak – USUFWT;
S.I. Kachan, T.M. Kushnir – NU "Lvivs'ka politekhnik"*

Radiation memory effect in $\text{SrF}_2\text{-Na}$ crystals

It is shown, that by optical decolouring of M_A^+ -centres at 80K in $\text{SrF}_2\text{-Na}$ crystals the framework of M_A^+ -centre acquires $\text{V}_\text{a}^+\text{Me}^+\text{V}_\text{a}^+$ -configuration, in which all three point defects are placed on the diagonal of the cube. Repeated X-irradiation of optically decoloured crystals generates F_D -centres in it:



$\text{F}_\text{D} \rightarrow \text{M}_\text{A}^+$ -conversions in $\text{SrF}_2\text{-Na}^+$ crystals take place at 135K unlike $\text{F}_\text{A} \rightarrow \text{M}_\text{A}^+$ -conversions, which take place at temperature of more then 200K.

Вступ. Ефект радіаційної пам'яті кристала – це здатність ґратки кристала зберігати інформацію про дію попереднього іонізуючого випромінювання. Як правило, існування такої інформації обумовлене збереженням у кристалічній ґратці точкових радіаційних дефектів, зумовлених попереднім опроміненням. Тому ефект радіаційної пам'яті спостерігається за умови, коли іонні процеси у кристалах заморожені. На сьогоднішній день цей ефект ми виявили у кристалах MeFX [1] і $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$ [2]. У кристалах флюоритів цей ефект виявлений вперше.

Постановка задачі. Методика експерименту

Загальновідомо [3], що чисті кристали флюоритів є радіаційно стійкими об'єктами. Радіаційну чутливість флюоритів можна різко збільшити, якщо їх легувати іонами лужних металів [3-5]. Іони лужних металів входять в ґратку кристалів флюоритів у вигляді іонів заміщення. Компенсацію надлишкового заряду лужного іона здійснює аніонна вакансія. Компенсація носить локальний характер – в ґратці кристала утворюються домішково-вакансійні диполі (ДВД) $\text{Me}^+\text{V}_\text{a}^+$ (рис. 1, а).

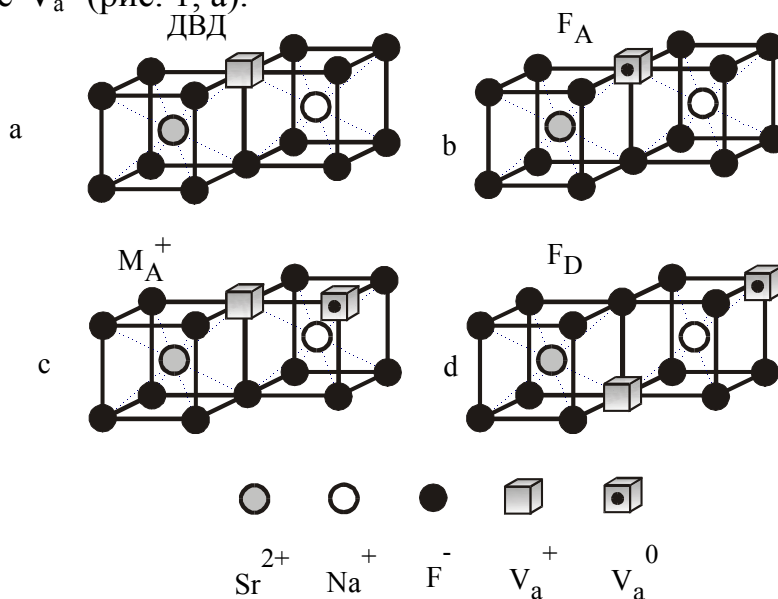
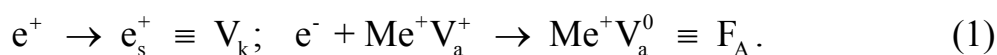
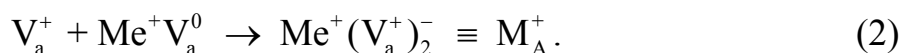


Рис. 1. Моделі точкових дефектів у кристалах $\text{SrF}_2\text{-Na}$

При опроміненні кристала, що містить ДВД, за умови, що опромінення відбувається при низьких температурах, коли іонні процеси заморожені, у кристалі генеруються $(\text{F}_\text{A}\text{-V}_\text{K})$ -комплементарні пари:



F_A -центр (рис. 1b) володіє ефективним від'ємним зарядом і за наявності у кристалі іонного переносу ($T > 200$ K) локалізує на собі аніонну вакансію, утворюючи M_A^+ -центр (рис. 1c).



Якщо кристал, що містить M_A^+ -центри, оптично знебарвити при 80 K, то в ньому повинні зберігатися остови M_A^+ -центра ($Me^+(V_a^+)_2^-$). Оскільки при 80 K іонні процеси у кристалах SrF_2 заморожені (заморожена як просторова міграція аніонних вакансій, так і ротація ДВД), то можна очікувати наступне:

- остов M_A^+ -центра у знебарвленому кристалі зберігається і у даному випадку при повторному опроміненні повинні виникати M_A^+ -центри вже при 80 K:



- завдяки термопольовим перескокам або тунелюванню остов M_A^+ -центра змінює свою конфігурацію.

Нами в моделі, що враховує точкову іонну апроксимацію, проведені розрахунки величини сил, які діють на вакансію як з боку домішкового іона, так і з боку іншої остовної вакансії, а теж величини енергії зв'язку вакансій в остові M_A^+ -центра. При цьому величину сили взаємодії вакансії із домішковим іоном прийнято за одиницю, а енергію їх зв'язку $E_{3B} = 1$ еВ. Результати даних розрахунків схематично наведені на рис. 2 і 3.

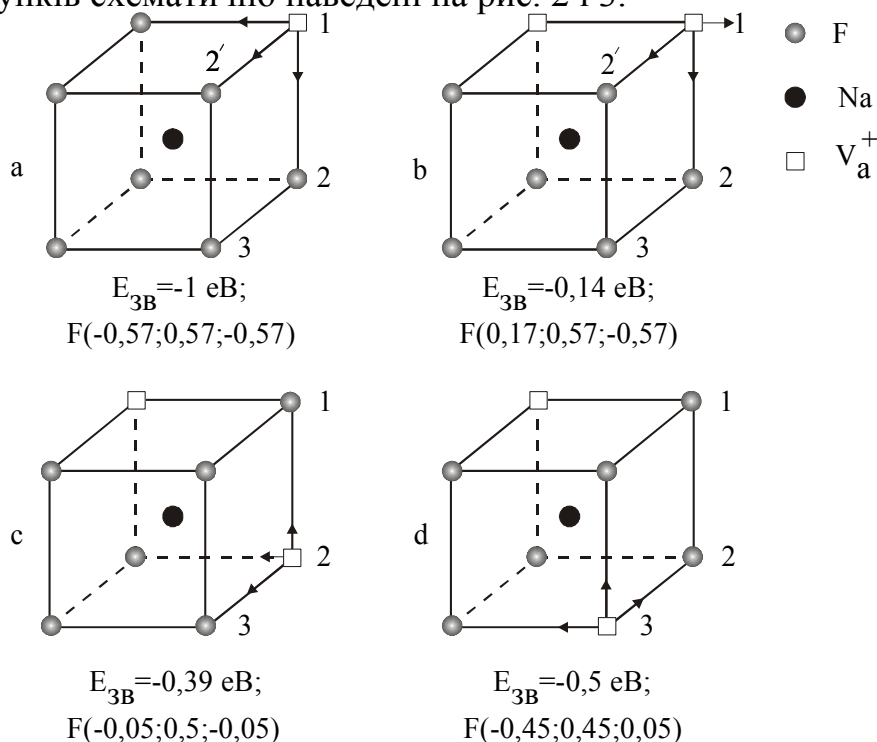
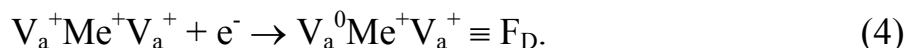


Рис. 2. Розрахункові значення величини сил, які діють на аніонну вакансію та енергія зв'язку аніонної вакансії з домішковим іоном або диполем

У випадку домішково-вакансійного диполя (рис. 2, а) сили рівномірно розподілені по трьох кристалографічних напрямках і вакансія з однаковою імовірністю здійснює перескоки по восьми еквівалентних позиціях аніона, не відриваючись від домішкового іона.

Відхід вакансії від домішкового іона малоімовірний і в осові самого M_A^+ -центра (рис. 2, b, c, d). Величини сил та їх напрямки (рис. 2) і величина енергії взаємодії (рис. 3) вказують на те, що аніонна вакансія послідовно здійснює перескоки $1 \rightarrow 2$, $2' \rightarrow 3$. Внаслідок зазначених перескоків $Me^+(V_a^+)_2^-$ -конфігурація, в якій вакансії розташовані вздовж $[100]$ кристалографічних напрямків (рис. 2, b), змінюється $V_a^+Me^+V_a^+$ -конфігурація, в якій всі три точкові дефекти розташовані на діагоналі куба (рис. 2, d).

Якщо кристал, в якому утворилися $V_a^+Me^+V_a^+$ -комплекси, повторно опроміняти, то в ньому поряд з F_A -центрами повинні утворюватися F_D -центри:



F_D -центр формально можна розглядати як F_A (1)-центр, тобто F_A -центр, у другій координаційній сфері якого розташована аніонна вакансія. Можна очікувати, що наявність аніонної вакансії у другій координаційній сфері не дуже впливає на оптичні параметри центрів забарвлення: F_A і F_D -смуги спектрально або збігаються, або перекриваються. Тому оптичними методами виявити F_D -центри виявляється малоімовірним. Однак термоіндуковані перетворення даних центрів ($F_A \rightarrow M_A^+$ і $F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворення) повинні по температурі істотно відрізнятися.

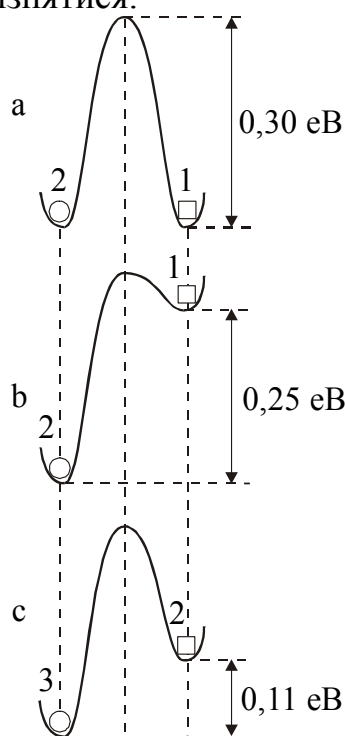


Рис. 3. Схема потенціального бар'єру для перескоку аніонної вакансії у ДВД (a) і в осові M_A^+ -центра (b, c)

$F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення, які описує реакція (2), протікають при температурі вище 200 К (за умови існування просторової міграції аніонних вакансій). Для $F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворень достатньо ротаційного руху вакансії і такі перетворення по температурі повинні збігатися з температурою реорієнтації домішкового-вакансійного диполя. Тому необхідно очікувати, що при повторному опроміненні кристалів утворення M_A^+ -центрів буде протікати у дві стадії, що й є предметом даних досліджень.

Об'єкти досліджень та методика експерименту

Як об'єкт досліджень ми вибрали добре вивчені в літературі кристали $\text{SrF}_2\text{-Na}$ [3]. Кристали вирощувалися видозміненим методом Бріджмена в аргонній атмосфері. Вимірні зразки представляли собою виколоті у кристалічній площині (111) пластинки розміром $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$. Джерелом опромінення служила установка УРС-55А ($U=55 \text{ kV}$, $I=12 \text{ mA}$). Конструкція кріостата, вимірної комірки, вимірювання спектрів поглинання та дослідження зміни їх оптичної густини проводилися за методикою, яка описана у попередніх роботах [6,7].

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 4 (крива 1) зображено спектр наведеного поглинання кристалів $\text{SrF}_2\text{-Na}$, опромінених при 80 К. Потужні смуги з максимумами при 450 нм і 525 нм, як відомо з літератури [3], обумовлені поглинанням F_A -центрів. Смуга в області 335 нм є смугою поглинання V_K -центрів [3].

Таким чином, при низькотемпературному опроміненні у кристалі генеруються (F_A - V_K) – комплементарні пари. Слабоінтенсивна смуга в області 700 нм збігається зі смугою поглинання M_A^+ -центрів [6], вклад якої у сумарне поглинання при низьких температурах незначний. Якщо кристал прогріти до кімнатної температури, то він зазнає істотних змін: F_A -смуги поглинання зникають і у спектрі поглинання домінують M_A^+ -смуги поглинання (смуги 433 і 700 нм) (рис. 4, крива 2).

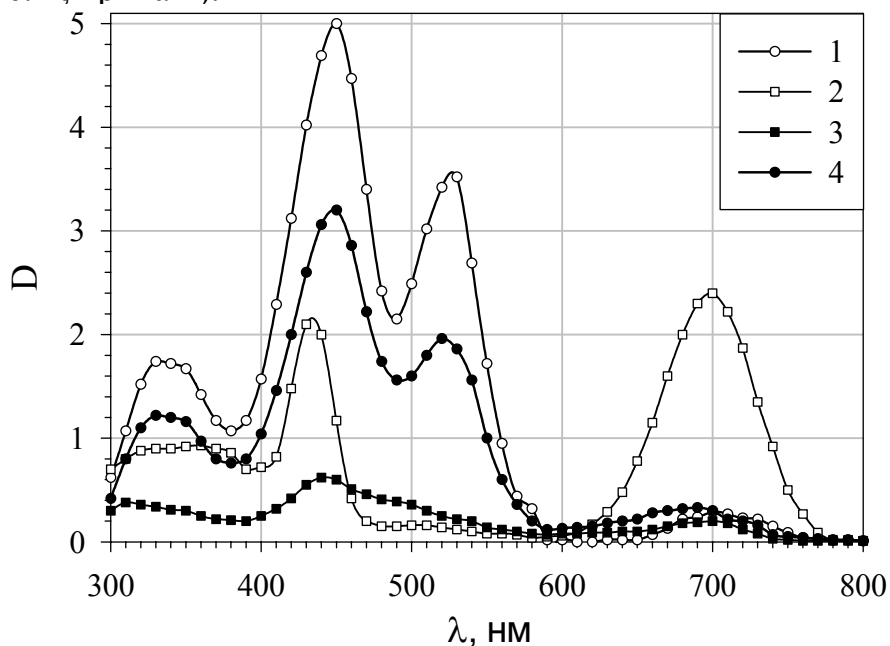


Рис. 4. 1 – спектр поглинання кристала $\text{SrF}_2\text{-Na}^+$ при $T_{\text{опр}}=80 \text{ K}$; 2 – після імпульсного прогріву кристала до 270 К; 3 – спектр поглинання обезбарвленого кристала; 4 – спектр поглинання після повторного опромінення при $T=80 \text{ K}$

Тобто при прогріві кристалу відбуваються перетворення F_A -центрів у M_A^+ -центри. Зміну оптичної густини в M_A^+ -смугах поглинання (у смузі 700 нм) відображено на рис. 5 (крива 1). Як видно з нього, $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються при температурах вище 220 К і закінчуються при кімнатній температурі. Якщо тепер кристал охолодити до 80 К і підсвітити у смузі 433 нм, то можна його практично повністю висвітлити (рис. 4, крива 3).

Повторне ізодозне опромінювання практично відновлює той же спектр поглинання, який ми отримали при першому опроміненні (порівняти криві 1 і 4). Незначні відмінності у спектрі поглинання обумовлені впливом смуги 433 нм, яка залишилася у кристалі після його знебарвлення (крива 3).

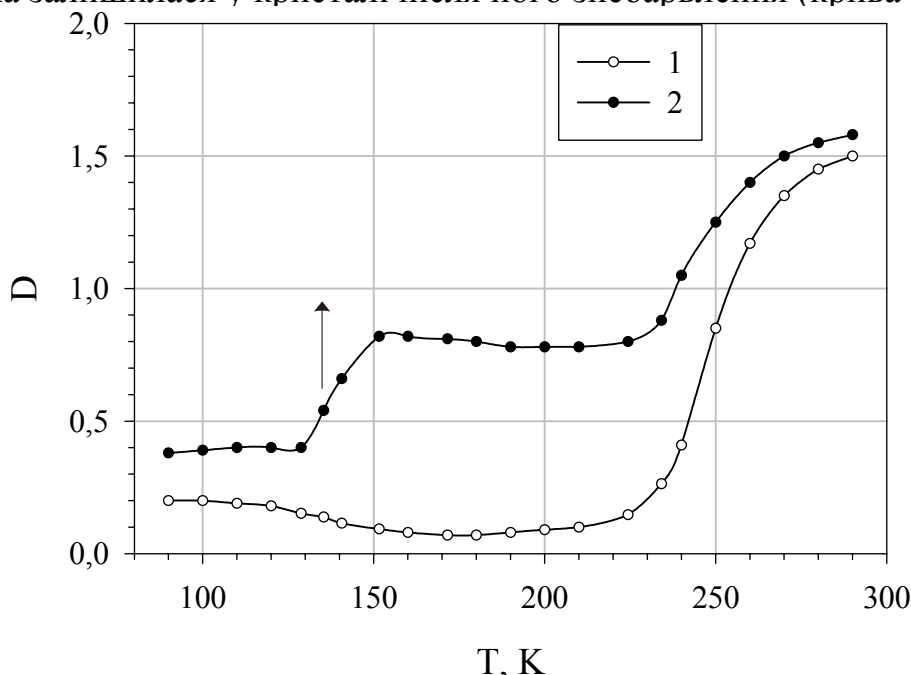


Рис. 5. 1 – наростання оптичної густини у смугі $\lambda=700$ нм M_A^+ -центрів у кристалах після опромінення при $T=80$ K; 2 – наростання оптичної густини у смугі $\lambda=700$ нм M_A^+ -центрів після повторного опромінення при $T=80$ K і оптичного знебарвлення кристала

Таким чином, на основі тільки оптичних вимірювань не можна твердити, що у кристалі після повторного опромінення виникли F_D -центри, однак про їх наявність однозначно свідчить крива наростання M_A^+ -центрів, яку одержали після повторного опромінення (рис. 5, крива 2). Як видно з цієї кривої, наростання M_A^+ -центрів відбувається у дві стадії. Перша стадія збігається по температурі з максимумом дипольної релаксації (на рис. 5 положення даного максимуму зображено у вигляді стрілки). Друга стадія наростання відбувається при температурах вище 220 K і протікає так само, як і при першому опроміненні зразка.

З наведених на рисунку 5 даних випливає, що на першій стадії опромінення утворюється одна третина із загальної концентрації M_A^+ -центрів. Це свідчить про те, що співконцентраційні співвідношення між F_D і F_A -центрами відносяться як 1/2. Такий високий вклад F_D -центрів у сумарне забарвлення кристалу обумовлене тим, що остов M_A^+ -центра володіє надлишковим позитивним зарядом відносно ґратки і тому більш ефективно захоплює носії струму порівняно з домішково-вакансійними диполями. У зв'язку з тим, хоча співвідношення концентрацій остовів M_A^+ -центра і домішково-вакансійних диполів відрізняється майже на порядок [7], ефективність локалізації носіїв заряду на них приблизно однакова.

Таким чином, у цій роботі вперше в літературі на кристалах флюоритів зафіксовано сам факт наявності у кристалах F_D -центрів і розкрито меха-

нізм радіаційної пам'яті у кристалах флюоритів, який можна виявити шляхом досліджень термоіндукованих перетворень центрів забарвлення.

Література

1. Krochuk A.S., Onufriy O.R., Chornyi Z.P. Characteristic properties of the Radiation Colouring Mechanism in MeFX Compounds (Me = Sr, Ba; X = Cl, Br). // Phys. Stat. Sol. (b). – 1989. – v.154, N1. – P.K9 – K12.
2. Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О., Салапак В.М., Говор М.В. Іонні термоструми в радіаційно забарвлених кристалах SrCl_2 : TiCl // УФЖ. – 1999. – т.44, № 11 – С. 1428 – 1433.
3. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів дво-валентних металів. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико – математичних наук. Львів, 2000, 33 С.
4. Говор Н.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Термоиндуцированные дырочные процессы в кристаллах $\text{SrCl}_2 - \text{Me}^{+}$ // ФТТ. – 1993. – т.35, № 12. – С. 3308-3310.
5. Chornij Z.P., I.M. Kravchuk, S.I. Kachan, G.O. Shchur, V.M. Salapak. Reorientation of M_A^{+} – centres in CaF_2 : Me^{+} crystals. Phys.stat. sol. – 2001. – V.223. – P. 757 – 765.
6. Чорний З.П., Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М. M_A^{+} – центри в кристалах зі структурою флюориту. Механізм утворення фотоіндукованого дихроїзму. Вісник НУ "Львівська політехніка", "Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки" – 2001, № 427. – С. 109-115.
7. Чорний З.П., Салапак В.М., Пірко І.Б., Качан С.І., Кушнір Т.М. Просторова орієнтація та процес реорієнтації R_A^{+} – центрів забарвлення в легованих кристалах CaF_2 . Вісник НУ "Львівська політехніка" "Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки". № 454. – С. – 2002.

УДК 674.047

Доц. В.М. Павлюст, канд. техн. наук – УкрДЛТУ

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ТА ЯКІСНОГО СКЛАДУ ЕКСТРАКТИВНИХ РЕЧОВИН, ЩО ВИДІЛЯЮТЬСЯ ПІД ЧАС ПРОПАРЮВАННЯ БУКОВОЇ ДЕРЕВИНИ

Представлено результати якісного та кількісного аналізу екстрактивних речовин, що виділяються при пропарюванні букової деревини.

V.M. Pavlyust – USUFWT

Determination of qualitative composition of extractive substances, that extract in beach wood steaming

The results of qualitative and quantitative analysis of extractive substances that extract during beach wood steaming have been represented.

Головною технологічною метою пропарювання деревини є надання їй пластичності, зменшення твердості, покращення фізико-експлуатаційних властивостей при подальшій її експлуатації.

Відомо, що деревинна тканина складається із клітин різного типу, які відділяють чітко визначені функції, а саме: механізму, водопровідну й обміну, в тому числі збереження резервних живильних речовин.

Умовно хімічні компоненти, що входять у склад деревини різних порід можна розділити на такі основні класи: вуглеці; фенольні речовини; терпени; аліфатичні кислоти; спирти; білки; мінеральні речовини. Для вивчення властивостей названих вище функцій необхідно зробити поділ компонентів хімічного складу деревини, однак методів поділу, які б цілком задовольнили усім вимогам, поки що не розроблено.