

Виявилося, що за часом виконання уточнених кореляційний метод зменшує час проходження до 5-7 %, при обробці одного зображення.

У разі існування наборів зображень ця величина зростає пропорційно до розмірності набору. Це є істотною перевагою, особливо з огляду на те, що методи центрування зображення є етапом загальної задачі збільшення роздільної здатності зображення.

Література

1. Грузман И.С., Киричук В.С., Косых В.П., Перетягин Г.И., Спектор А.А. Цифровая обработка изображений в информационных системах: Учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 168 с.
2. Крот А.М., Минервина Е.Б. Быстрые алгоритмы и программы цифровой спектральной обработки сигналов и изображений. – Минск: Наука і тэхніка, 1995. – 407 с.
3. Гиренко А.В., Корчагин П.А. и др. Методы корреляционного обнаружения объектов. – Харьков: АО "Бизнес-Информ", 1996. – 111 с.
4. Ярославский Л.П. Введение в цифровую обработку изображений. – М.: Сов. радио, 1979. – 312 с.
5. Пуятин Е.П., Аверин С.М. Обработка изображений в робототехнике. – М.: Машиностроение. 1990. – 320 с.
6. Рашкевич Ю., Демида Б., Пелешко Д., Кустра Н. Центрування зображень на основі методів кореляційного аналізу// Зб. наук. праць Ін-т проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова. – К.: НАНУ. – 2005, вип. 29. – С. 121-128.

УДК 535.343.2

*Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук; assist. І.Б. Пірко;
доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат. наук – НЛТУ України*

ВПЛИВ ДОМІШКОВИХ АНІОНІВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ГЕНЕРАЦІЇ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ У КРИСТАЛАХ $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. ОДНОВИМІРНА МОДЕЛЬ

В одновимірній моделі проведено розрахунки ймовірності утворення центрів забарвлення у кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. Досліджено вплив домішкових іонів на ефективність забарвлення кристалів.

Prof. Z.P. Chornij; assist. I.B. Pirko; doc. V.M. Salapak – NUFWT of Ukraine

Influencing Doped Anions on Efficiency Generation Coloration Centres in Crystals $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$. One-Measure Model

The calculations of possibility of colouring centres creations in crystals $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ were conducted in one-dimension model. The influence of doping ions on the effectiveness of crystal colouring was researched.

Вступ

Кристали SrCl_2 , леговані лужними металами, володіють надвисокою радіаційною чутливістю [1,2]. Структура центрів забарвлення у кристалах SrCl_2 та їх механізм генерації експериментально ефективно досліджувалися в останні 30 років [1-5]. Однак теоретичні розрахунки ефективності генерації центрів забарвлення та їх термоіндукованих перетворень проведені тільки в останні роки [6-8]. Ця робота присвячена теоретичному аналізу впливу співактиваторів на радіаційну чутливість та ефективність $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень у кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$.

Постановка задачі

У роботі [2] встановлено, що радіаційне забарвлення у кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ виникає внаслідок локалізації електронів на ДВД та автолокалізації дірок у ґратці кристала:



Внаслідок протікання реакцій (1) і (2) у кристалі генеруються $(F_A\text{-}V_K)$ -комплементарні пари. При температурах, вищих за температуру розпаду V_K -центрів ($T > T_0$), рухомі дірки захоплюються на ДВД:



Внаслідок проходження реакцій (1) і (3) у кристалі утворюються $(F_A\text{-}V_{KD})$ -пари. V_{KD} -центри мають низьку термічну стабільність і при $T > T_d$ (T_d – температура термодисоціації центра) розпадаються. У результаті розпаду виникають $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення:



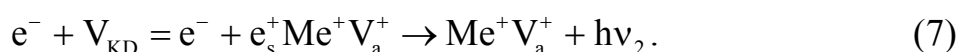
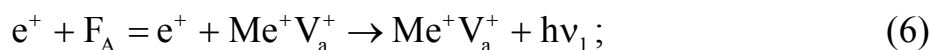
Проаналізуємо вплив співактиватора на протікання реакцій (1-5). Співактиватором вибрано домішки, які створюють глибокі пастки для дірок:

- гомологічні аніони Br^- , I^- , які створюють в ґратці кристала SrCl_2 діркові центри як ось $(\text{ClBr})^-$ і $(\text{ClI})^-$. Ці центри термічно розпадаються у кристалах SrCl_2 при температурі порядку 150-170 K [2], що значно вище за температуру делокалізації V_K -центра (105 K) [3].
- іони Eu^{2+} , які ефективно захоплюють дірки з утворенням Eu^{3+} -іонів.
- іони Eu^{3+} термічно стабільні в ґратці кристалу SrCl_2 до температури порядку 350 K [2].

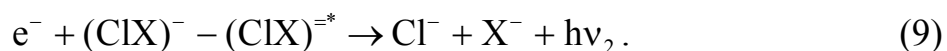
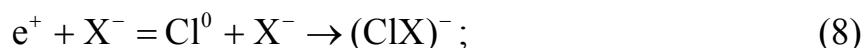
Одновимірна модель кристалу $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ зі співактиватором

Розглянемо одновимірну модель кристалів SrCl_2 , які леговані іонами лужних металів (Me^+ -іонами) і домішковими галогенами (X^- -іонами). Відомо, що обидві домішки входять у ґратку кристала у вигляді іонів заміщення. Розрахунки проводилися, виходячи із припущення, що взаємодією між домішками можна знехтувати, а розподіл домішок у кристалі відбувається згідно зі статистичними закономірностями. У такому випадку середню відстань між домішками в ґратці кристала визначає їх концентрація.

При вмісті домішки 10^{-4} мол. % (слаболеговані кристали) середня відстань між домішковими іонами становить 100 постійних кристалічної ґратки, що значно перевищує величину розльоту компонентів, створеної радіацією електронно-діркової пари. Центри забарвлення виникають тільки у випадку, коли створені радіацією електронно-діркові пари генеруються в околі домішки (реакції (1) і (3)). Паралельно з цими реакціями протікають рекомбінаційні процеси:



Реакції (6) і (7) зумовлюють висвітлювальну дію радіації. У разі, коли кристал містить чужеродні галогени X^- ($X^- = Br^-, I^-$), то при опроміненні протікають послідовно такі реакції:



За відсутності в околі домішки електронно-діркових пасток за створенням центрів забарвлення далі відбувається їх рекомбінаційне руйнування та забарвлення зникає після припинення опромінення.

Для створення стабільних центрів забарвлення, які не зникають після припинення опромінення кристала, необхідно, щоб величина розльоту компонентів електронно-діркової пари була співрозмірною з середньою відстанню між домішками. Як показують експериментальні результати [2], ця умова задовольняється при концентрації домішки $10^{-1} \dots 10^{-2}$ мол. % (середня відстань між домішками становить 10-20 постійних ґратки). У цьому випадку реальний кристал можна моделювати одновимірним іонним ланцюгом, довжину якого обмежують домішкові іони [6]. У випадку кристалів $SrCl_2-Me^+$ довжину іонного ланцюга обмежують ДВД. У кристалах $SrCl_2-Me^+-X^-$ утворюються чотири типи ланцюгів, які представлено на рис. 1.

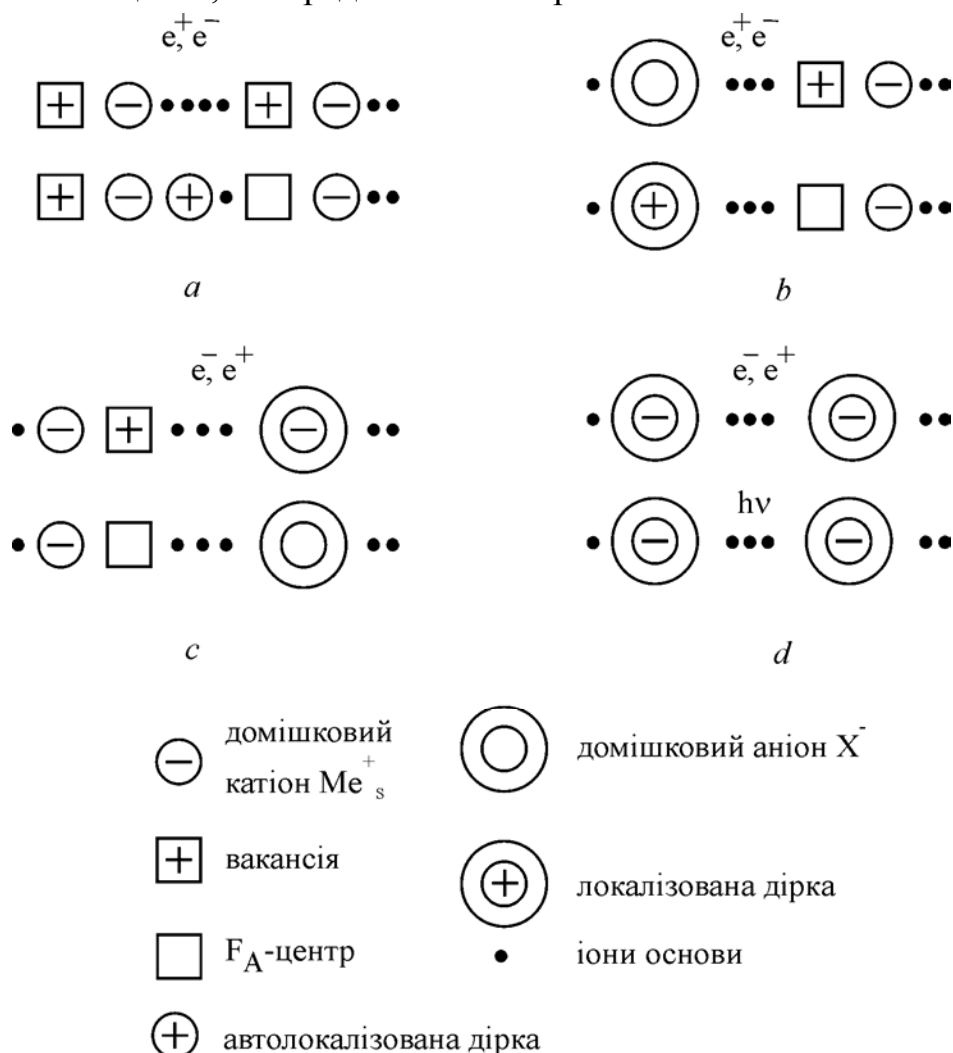


Рис. 1. Фрагменти іонних ланцюгів, які реалізуються у кристалі $SrCl_2-Me^+-X^-$

Рис. 1 а відповідає випадку, який здійснюється у кристалі $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ -іонний ланцюг обмежений ДВД. Якщо під дією опромінення всередині такого ланцюга генерується електронно-діркова пара, то її релаксація (реакції (1) і (3)) зумовлюють виникнення у кристалі $F_A\text{-}V_{KD}$ -пари. На створення кожної $F_A\text{-}V_{KD}$ -пари витрачається два ДВД (має місце їх радіаційне руйнування).

$F_A\text{-}V_{KD}$ -пари у кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ термічно стабільні до температури 140 К [2]. При вищих температурах настає термоактиваційний обмін аніонною вакансією між V_{KD} і F_A -центром (реакції (4) і (5)).

У результаті протікання реакцій (4) і (5) $F_A\text{-}V_{KD}$ -пари перетворюються в $M_A^+\text{-}V_{KA}$ -пари.

В іонних ланцюгах, які зображені на рис. 1 б і рис. 1 с, довжину ланцюга обмежують з одного боку ДВД, з іншого – X^- -іон. Розпад у такому ланцюгу електронно-діркової пари супроводжується реакціями (1) і (8) і у кристалі відповідно виникають $(F_A^-\text{ClX})^-$ -комплементарні пари. При цьому на створення кожної пари центрів забарвлення витрачається тільки один ДВД. У складі $(\text{ClX})^-$ -діркового центра аніонна вакансія відсутня, що виключає протікання реакції (11). Тому у створених $F_A\text{-}M_A^+$ -парах перетворення відсутні.

Якщо іонний ланцюг обмежений на своїй довжині двома X^- -іонами (рис. 1 с), то в такому ланцюгу протікають тільки реакції (8) і (9) і відповідно центри забарвлення не утворюються.

Конфігурації ланцюгів, які наведено на рис. 1, з рівною ймовірністю реалізуються тільки у випадку, коли концентрація ДВД n_1 і концентрація домішкових галогенів n_2 збігаються ($n_2 : n_1 = 1 : 1$). Зі зміною співвідношення n_2/n_1 між співактивами вклад кожної із зазначених конфігурацій у радіаційні процеси змінюється.

Ми провели розрахунки:

- загального числа конфігурацій для даного співвідношення співактивів n_2/n_1 . Воно становить величину n^2 , де $n = 1 + n_2/n_1$;
- число конфігурацій ділянок ланцюгів, в яких генеруються центри забарвлення (рис. 1 а-с). Ця величина дорівнює $(2n - 1)$;
- ефективність утворення центрів забарвлення (відношення числа комплементарних пар центрів забарвлення n_F до числа зруйнованих радіацією пар диполів $2n_D$). Ця величина визначається виразом $2n + 1/n + 1$;
- ефективність протікання $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень (співвідношення між числом M_A^+ -центрів і загальним числом створених радіацією F_A -центрів). Зазначена ефективність має вигляд $n_{M_A^+} / n_{F_A} = 1/2n + 1$.

Результати розрахунків у границях $0 \leq n_2/n_1 \leq 10$ ілюструє рис. 2.

Відповідно наведено розрахунки для протилежного випадку, коли концентрація ДВД n_1 більша за концентрацію домішкових галогенів n_2 :

- загальне число конфігурацій іонних ланцюгів становить величину n^2 , де $n = 1 + n_1/n_2$;
- ефективність генерації центрів забарвлення становить величину $n + 2/n + 1$;
- ефективність протікання $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень визначаємо виразом: $n/n + 2$.

Результати розрахунків у границях $1 \leq n_1/n_2 \leq 10$ ілюструє рис. 3.

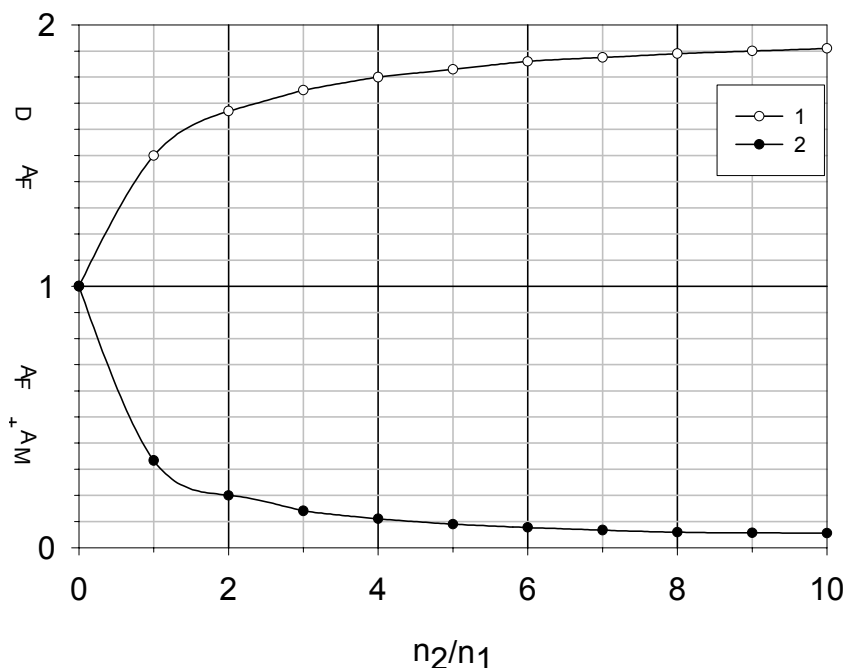


Рис. 2. Ефективність утворення F_A -центрів ($n_{FA}/2n_D$) (крива 1) та ефективність $F_A \rightarrow M_A^+$ -термоіндукованих перетворень (n_{MA^+}/n_{FA}) (крива 2) у кристалах $SrCl_2-Me^+-X^-$ (n_{FA} – концентрація F_A -центрів у кристалі; n_1 – концентрація ДВД у кристалі; n_2 – концентрація X^- -іонів у кристалі; n_{MA^+} – концентрація M_A^+ -центрів у кристалі)

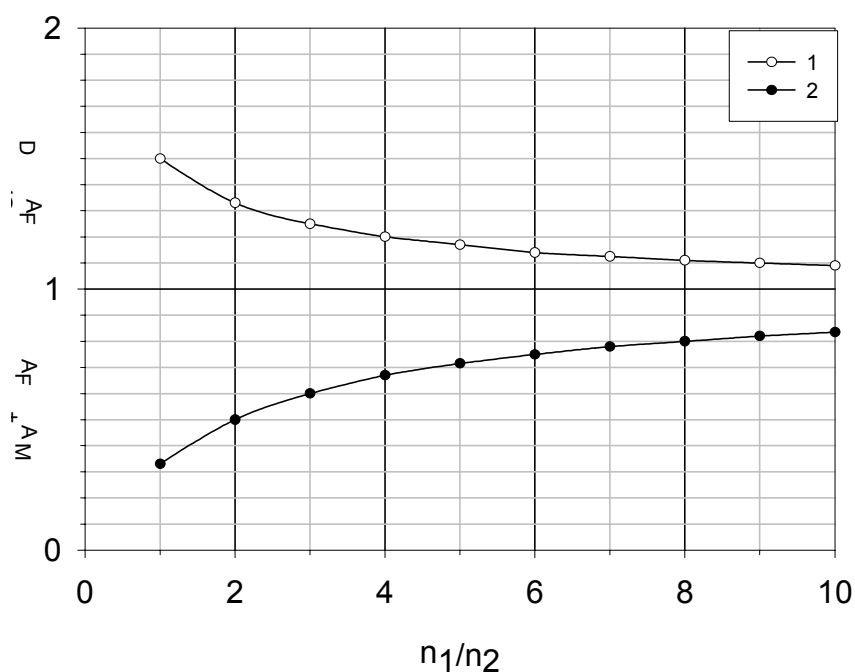


Рис. 3. Ефективність утворення F_A -центрів ($n_{FA}/2n_D$) (крива 1) та ефективність $F_A \rightarrow M_A^+$ -термоіндукованих перетворень (n_{MA^+}/n_{FA}) (крива 2) у кристалах $SrCl_2-Me^+-X^-$ (n_{FA} – концентрація F_A -центрів у кристалі; n_1 – концентрація ДВД у кристалі; n_2 – концентрація X^- -іонів у кристалі; n_{MA^+} – концентрація M_A^+ -центрів у кристалі)

Обговорення результатів

У кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ утворюються тільки іонні ланцюги, які обмежені по довжині ДВД (рис. 1 а). При розпаді електронно-діркової пари в таких ланцюгах при створенні однієї пари центрів забарвлення руйнується одна пара диполів і ефективність центрів забарвлення $n_{\text{F}_A} / 2n_{\text{D}} = 1$. Відповідно при нагріванні кристала термоактиваційний розпад кожної $\text{F}_A\text{-V}_{\text{KD}}$ -пари супроводжується виникненням однієї $\text{M}_A^+\text{-V}_{\text{KA}}$ -пари центрів забарвлення та $n_{\text{M}_A^+} / n_{\text{F}_A} = 1$.

У кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+\text{-X}^-$ з рівною концентрацією співактиваторів ($n_2/n_1 = 1$), як відзначалося вище, з рівною ймовірністю утворюються чотири типи іонних ланцюгів (рис. 1). Забарвлення виникає тільки в ланцюгах, зображених на рис. 1 а-с. При цьому на утворення трьох комплементарних пар центрів забарвлення (однієї $\text{F}_A\text{-V}_{\text{KD}}$ і двох $[\text{F}_A\text{-(ClBr)}^-]$ -пар) витрачаємо дві пари ДВД. Отже, ефективність руйнування диполів $n_{\text{F}_A} / 2n_{\text{D}} = 1,5$. Водночас, із трьох утворених генерациєю F_A -центрів $\text{F}_A \rightarrow \text{M}_A^+$ -перетворення протікають тільки в $\text{F}_A\text{-V}_{\text{KD}}$ -парах, тобто із трьох створених радіацією F_A -центрів даних перетворень зазнає тільки один центр ($n_{\text{M}_A^+} / n_{\text{F}_A} = 1/3$). У міру збільшення концентрації галогенів (при постійній концентрації ДВД) ефективність генерації центрів забарвлення зростає (рис. 2, крива 1) і в граничному випадку досягає значення 2. І, навпаки, з ростом концентрації галогенів ефективність $\text{F}_A \rightarrow \text{M}_A^+$ -перетворень зменшується до нуля (рис. 2, крива 2).

У протилежному випадку, коли концентрація диполів переважає концентрацію галогенів, в міру зростання концентрації ДВД (при постійній концентрації X^- -іонів у кристалі) ефективність генерації падає (рис. 3, крива 1), а $\text{F}_A \rightarrow \text{M}_A^+$ -перетворення – зростає (рис. 3, крива 2). У граничному випадку обидва співвідношення досягають значення 1.

Висновки

1. Іони Cl^- і Br^- належать до гомологічного низки галогенів, а їхні іонні радиуси відрізняються на величину порядку 20 %. Тому Br^- -іони добре розчиняються в ґратці кристала SrCl_2 до величини порядку 10 мол. %. Добра розчинність іонів Br^- в ґратці кристала SrCl_2 затруднює очищення кристалів від них. Можна вважати, що кристали SrCl_2 як фонову домішку завжди містять Br^- -іони. Вказаний чинник пояснює деякі відмінності радіаційних властивостей кристалів SrCl_2 , вирощених у різних лабораторіях.
2. Гранична розчинність іонів лужних металів у кристалах SrCl_2 становить величину порядку 10^{-1} мол. %. Тому легування кристалів SrCl_2 домішками SrBr_2 1 мол. % може дозволити збільшити радіаційну чутливість у кристалі майже у два рази.
3. Необхідно очікувати, що у кристалах $\text{MeF}_2\text{-Me}^+\text{-Eu}^{2+}$ F_A -центри термічно стабільні при кімнатній температурі, що відкриває можливість створювати на їх основі надчутливі матеріали для комп'ютерної флюорографії.

Література

1. Архангельская В.А. Центры окраски в ионных кристаллах. Итоги и перспективы практического использования// Тр. ГОИ. – 1983, № 52. – С. 34-44.

2. Чорній З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів. Докт. дисерт. Львів, 2000 р.
3. Hayes W. Stoneham A.M. Crystals with fluorite structure. – Oxford: Clarendon Press, 1974. – 448 p.
4. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция кубических кристаллов// УФН. – 1956, т.58, № 1. – С. 69-84.
5. Smakula A. Color Centers in Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals// Phys. Rev. – 1950 – v.77, N4. – P. 408-409; Bleaching of CaF₂ crystals colored by X-rays// Phys. Rev. – 1953. – v.91, N12. – P. 1570-1571.
6. Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П., Дубельт С.П. Домішково-вакансійні агрегати в легованих кристалах флюоритів// Вісник НУ "Львівська політехніка". "Електроніка" № 513. 2004. – С. 131-136.
7. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Механізм генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. I. Одновимірна модель// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-технічн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1.– С. 298-307.
8. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель. II// Наук. вісник УкрДЛТУ: Зб. наук.-технічн. праць. – Львів: УкрДЛТУ. – 2005, вип. 15.1.– С. 170-174.

УДК 66.04.45 *Инж. С.Г. Ягольник; доц. В.І. Троцький., канд. техн. наук; проф. Я.М. Ханик, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"*

КІНЕТИКА ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ ЦЕОЛІТІВ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Досліджено кінетику вилучення катіонів Na⁺, Ca²⁺, K⁺ та Al³⁺ з природного цеоліту 5 %-ою сульфатною кислотою.

*Eng. S.G. Yagolnyk; doc. V.I. Trocky;
prof. Ya.M. Hanyk – NU "Lvivska Polytechnika"*

Kinetics of chemical modification of zeolites by sulfate acid

Kinetics of exception of cations is explored Na⁺, Ca²⁺, K⁺ and Al³⁺ from a natural zeolite by a 5 % sulfate acid.

Природні цеоліти знаходять широке застосування в різних галузях промисловості внаслідок своїх унікальних адсорбційних властивостей та значних запасів у надрах Землі. Природні цеоліти володіють розвиненою питомою поверхнею і високою адсорбційною та іонообмінною здатністю, є у десятки разів дешевшими за синтетичні сорбенти.

Для використання цеолітів у технологічних цілях необхідне їх фізичне і хімічне модифікування [1]. Фізичне модифікування (помел, класифікація) забезпечує однорідність за хімічним та дисперсним складом. Метою хімічного модифікування є збільшення адсорбційної місткості стосовно певного компоненту.

Елементарним будівельним блоком кристалічної решітки цеоліту є кремнієво- і алюмокисневі тетраедри, в яких атоми кисню містяться або в центрі, або у вершині піраміди [2]. Тетраедри утворюють складнішу структуру – кубооктаедри. В алюмосилікатах частина іонів чотиривалентного кремнію завжди заміщена іонами тривалентного алюмінію, внаслідок чого алюмотетраедри мають негативний заряд. Значення компенсуючих катіонів, що нейтралізують негативний заряд, відіграють іони металів – натрію, калію, каль-