

сування від 160 до 200 °С за однакового вмісту компонентів модифікувальної суміші межа міцності під час статичного згинання зростає на 42,0 %, 53,0 % та 46,7 %, відповідно.

Висновок. Введення в деревинно-полімерну композицію суміші технічного парафіну та полівінілового спирту дає змогу значно підвищити як показники водостійкості ДПП, так і їхньої міцності. Для досягнення високих показників міцності та водостійкості ДПП, рекомендуємо такі параметри їхнього виготовлення: співвідношення технічного парафіну та полівінілового спирту – 1/1; температура – 200°С; тривалість – 1,2 хв/мм.

Лютый П.В., Бехта П.А. Повышение водостойкости древесно-полимерных плит путем добавления в их композицию смеси технического парафина и поливинилового спирта

Установлено, что добавление в древесно-полимерную композицию модифицирующей добавки в виде смеси технического парафина и поливинилового спирта позволяет поднять показатели водостойкости древесно-полимерных плит без снижения их предела прочности при статическом изгибе. Повышение температуры и продолжительности прессования приводит к прямопропорциональному повышению показателей прочности и водостойкости. Рекомендуется для изготовления древесно-полимерных плит при добавлении смеси технического парафина и поливинилового спирта использовать следующие условия: соотношение компонентов модифицирующей смеси – 1/1; давление прессования – 3,5 МПа; температура прессования – 200 °С; продолжительность прессования – 1,2 мин/мм.

Lyutyj P.V., Bekhta P.A. Increase of water resistance of wood-plastic boards by addition in their composition of a compound of technical paraffin and polyvinyl alcohol

Wood-plastic boards modified by the compound of technical paraffin and polyvinyl alcohol have the high water resistance. The increase of pressing temperature and pressing time leads to directly proportional rises of the bending strength and water resistance. The higher operational properties of wood-plastic boards are observed under next conditions: ratio between components of modifying additive – 1/1; pressing pressure – 3.5 MPa; pressing temperature – 200 °C and pressing time – 1.2 min /mm.

УДК 535.343.2

*Проф. З.П. Чорний, д-р фіз.-мат. наук;
проф. В.І. Вайданич, канд. фіз.-мат. наук;
проф. Г.М. Пенцак, канд. фіз.-мат. наук; доц. В.М. Салапак, канд. фіз.-мат.
наук; асист. М.В. Дячук – НЛТУ України, м. Львів*

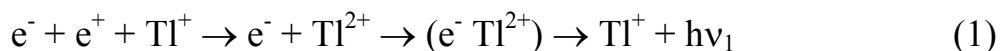
**ГЕНЕРАЦІЯ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ У КРИСТАЛАХ
NaJ-Tl. ОДНОМІРНА МОДЕЛЬ**

В одномірній моделі розраховано параметри радіаційної чутливості кристалів йодистого натрію, легованих талієм. Досліджено залежність ефективності генерації центрів забарвлення залежно від відстані між сусідніми домішковими іонами.

Ключові слова: кристали, центри забарвлення, радіація.

Кристали NaJ-Tl широко використовують як сцинтилятори. Абсорбційні, люмінесцентні, сцинтиляційні та термоактиваційні властивості кристалів NaJ-Tl ґрунтовно досліджено в 70-х роках минулого століття. Результати цих досліджень підсумовано в низці монографій [1, 2].

На сьогодні загальноприйнято, що сцинтиляції в кристалах NaJ-Tl виникають унаслідок рекомбінації створених іонізуючою радіацією носіїв заряду на іонах талію:



З рівнянь (1) і (2) випливає, що необхідною умовою для виникнення радіолюмінесценції є існування в кристалі Tl^0 - і Tl^{2+} -центрів:

- до опромінення кристал NaJ-Tl містить лише точкові домішкові дефекти (Tl^+ -іони);
- у процесі опромінення кристала іонізуючою радіацією пара $\{Tl^+-Tl^+\}$ іонів перетворюється в $\{Tl^0-Tl^{2+}\}$ -пару активаторних центрів забарвлення. Закономірним є питання: яка частка Tl^+ -іонів під дією іонізуючої радіації перетворюється в активаторні центри забарвлення? Тобто потрібно встановити співвідношення між концентрацією n_0 $\{Tl^+-Tl^+\}$ пар іонів і концентрацією пар центрів забарвлення n .

За відсутності прямих і достовірних методів визначення концентрації центрів забарвлення, це питання в літературі не висвітлено. У цій роботі вперше в одномірній моделі розраховано параметри, які характеризують радіаційну чутливість кристалів NaJ-Tl, опромінених радіацією за температури кипіння рідкого азоту.

1. Одномірна модель кристалів NaJ-Tl

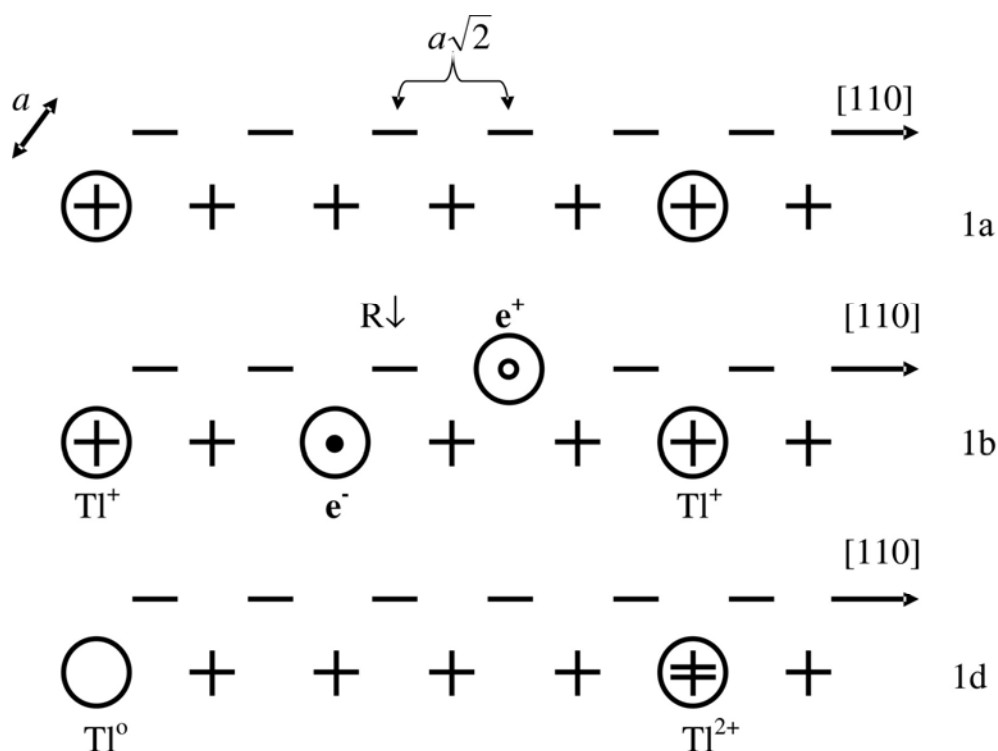
Одномірну модель іонного кристала (модель іонного ланцюга зі вкрапленими точковими дефектами) за своїм задумом створено й обґрунтовано для розрахунків параметрів, які характеризують радіаційну чутливість кристалів зі структурою флюориту, легованих неізовалентними домішковими іонами. Такі кристали містять дефекти дипольного типу й центри забарвлення виникають унаслідок захоплення носіїв заряду електричними диполями.

У кристалах NaJ-Tl домінують точкові дефекти є Tl^+ -іони, а отже, активаторні центри забарвлення виникають внаслідок локалізації носіїв заряду на електронейтральних відносно ґратки точкових дефектах.

Специфіку утворених центрів забарвлення в кристалах NaJ-Tl ілюструє рис. 1, на якому схематично зображено розташування J^- -іонів і Na^+ -іонів у ґратці кристала NaJ (кристалографічний напрямок [110]). Відстань між J^- -J – або Na^+ - Na^+ іонами дорівнює $\sqrt{2} \cdot a$, а відстань між Na^+ -J – іонами – a , де a – параметр кристалічної ґратки NaJ.

На рис. 1, b зображено електронно-діркову пару, що утворилася у ґратці кристала під дією іонізуючої радіації. Коли компоненти електронно-діркової пари захоплюються Tl^+ -іонами, то утворюється $\{Tl^0-Tl^{2+}\}$ комплементарна пара центрів забарвлення.

Якщо спроектувати іонні ланцюги, зображені на рис. 1, на [100] кристалографічну вісь кристала, то отримаємо схематичне зображення одномірної моделі кристалів NaJ-Tl (рис. 2).



Позначення для іонів і центрів забарвлення: $\oplus$ - Tl^+ -іон, $\bigcirc$ - Tl^0 -центр, $\oplus$ - Tl^{2+} -центр; $+$ - Na^+ -іон, $-$ - J^- -іон, $\odot$ - електрон, $\ominus$ - дірка.

Рис. 1. Схематичне зображення ґратки кристала (кристалографічний напрямок $[110]$)

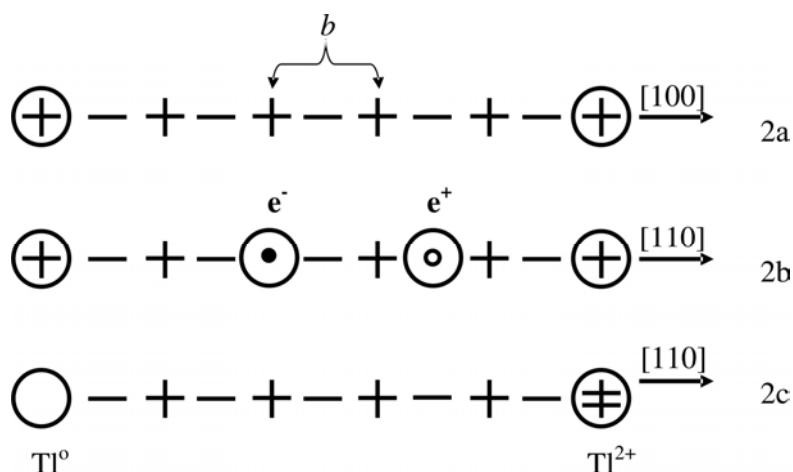
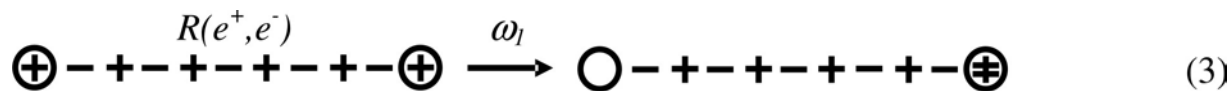


Рис. 2. Схематичне зображення ґратки кристала NaJ-Tl (кристалографічний напрямок $[100]$)

Специфіка генерації центрів забарвлення в кристалах NaJ-Tl полягає в тому, що центри забарвлення виникають унаслідок локалізації носіїв заряду на електронейтральних точкових дефектах (в кристалах флюоритів на дефектах дипольного типу [3]). Генерація Tl^0 -центрів відбувається за умови, що електрон або безпосередньо захоплюється Tl^+ -іоном, або знаходиться в першій координаційній сфері Tl^+ -іона. З урахуванням того, що в лужно-галоїдних кристалах дірка набуває структури V_K -центра, Tl^{2+} -центри генеруються в тому випадку, коли дірка розташована в першій або другій координаційній сфері Tl^+ -іона.

2. Генерація центрів забарвлення та їхнє радіаційно стимульоване знебарвлення

Механізм утворення активаторних центрів забарвлення у кристалах NaJ-Tl схематично можна описати такою схемою:

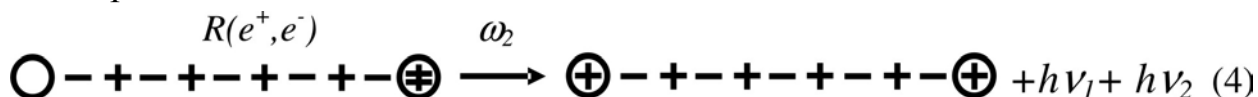


де ω_1 – імовірність утворення пари центрів забарвлення внаслідок розпаду електронно-діркової пари.

Якщо в фрагменті іонного ланцюга, довжину якого обмежують Tl^+ -іони, під дією радіації утворюється електронно-діркова пара (e^+ , e^-), то внаслідок локалізації носіїв заряду на Tl^+ -іонах утворюються $\{Tl^0-Tl^{2+}\}$ комплементарні пари центрів забарвлення. Імовірність виникнення такої пари ω_1 розраховували за методикою, описаною в роботах [4]. Утворені Tl^0 - і Tl^{2+} -центри стабільні за температур $T < T_1$, де T_1 – температура, за якої має місце термодисоціація Tl^0 -центрів ($Tl^0 \xrightarrow{kT} Tl^+ + e^-$). Для кристалів NaJ-Tl $T_1=135$ K [5].

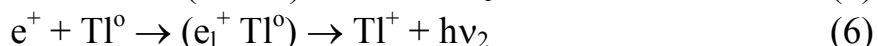
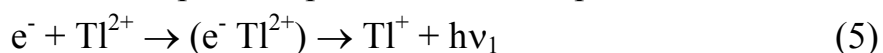
Для створення в кристалах електронно-діркової пари затрачається енергія іонізуючої радіації, величина якої перебуває в межах від E_g до $2E_g$, де E_g – ширина забороненої зони. Відповідно середня енергія, необхідна для створення пари активаторних центрів забарвлення, становить величину $E = \frac{1,5 \cdot E_g}{\omega_1}$.

У міру зростання концентрації центрів забарвлення вступає в дію зворотний процес – радіаційно стимульоване висвітлювання центрів забарвлення. Механізм висвітлювальної дії іонізуючої радіації схематично можна описати такою реакцією:

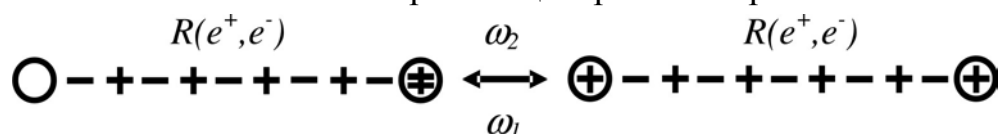


де ω_2 – імовірність висвітлення пари центрів забарвлення внаслідок розпаду електронно-діркової пари.

Релаксація центрів забарвлення є результатом випромінювальної рекомбінації електронів на Tl^{2+} -центрах, а дірок – на Tl^0 -центрах:



За високих доз опромінення кристала настає динамічна рівновага між домішковими іонами та активаторними центрами забарвлення:



На стадії насичення забарвлення кристала концентрація центрів забарвлення досягає граничної величини

$$n_1 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} n_0,$$

де: n_0 – концентрація $\{Ti^+ - Ti^+\}$ -пар іонів у кристалі до його опромінення радіацією; n_1 – гранична концентрація $\{Ti^0 - Ti^{2+}\}$ -комплементарних пар.

3. Одержані результати та їх обговорення.

Радіаційно чутливими матеріалами вважають кристали, в яких можна створити концентрацію центрів забарвлення порядку $n=10^{18} \text{ см}^{-1}$, а енергія радіації, затрачена на створення комплементарної пари центрів забарвлення, $E \leq 100 \text{ eV}$.

З результатів, наведених у табл. 1 і 2, випливає, що кристали NaJ-Tl ефективно забарвлюються за температури, нижчої за 135 К. Створені радіацією центри забарвлення є активаторними і проявляються в ґратці кристала у вигляді $\{Ti^0 - Ti^{2+}\}$ -комплементарних пар. Радіаційна чутливість кристалів NaJ-Tl залежить від концентрації активатора. У разі зміни концентрації активатора від 0,5 мол % TlJ до 0,01 мол %, енергетичні затрати на створення пари центрів забарвлення зростають за величиною на порядок, а гранична концентрація центрів забарвлення зменшується на порядки (табл. 1 і 2).

Табл. 1. Параметри, які характеризують генерацію центрів забарвлення та висвітлювальну дію іонізуючої радіаційної у кристалах NaJ-Tl

c	l	ω_1	ω_2	$n/n_0, \%$
0,50	6 b	0,166	0,403	29,2
0,20	8 b	0,094	0,383	19,7
0,10	10 b	0,060	0,375	13,8
0,03	15 b	0,027	0,356	7,0
0,01	22 b	0,012	0,295	3,9

Примітка: c – концентрація Ti^+ -іонів у кристалі NaJ-Tl; l – середня відстань між Ti^+ -іонами в ґратці кристала; b – параметр іонного ланцюга ($b=\sqrt{2} a$, де a – стала кристалічної ґратки); n/n_0 – співвідношення між концентрацією центрів забарвлення n і концентрацією Ti^+ -іонів на стадії насичення забарвлення кристала.

Табл. 2. Параметри, які характеризують радіаційну чутливість кристалів NaJ-Tl

c	l	$n_2/n_0, \%$	n_1	E, eV
0,50	6 b	5,6	$7,30 \cdot 10^{18}$	54,2
0,20	8 b	3,1	$1,97 \cdot 10^{18}$	95,7
0,10	10 b	2,0	$6,90 \cdot 10^{17}$	150
0,03	15 b	0,89	$1,05 \cdot 10^{17}$	333
0,01	22 b	0,41	$1,95 \cdot 10^{16}$	750

Примітка: n_2/n_0 – співвідношення між концентрацією парних (n_2) і одинарних (n_0) Ti^+ -іонів; n_1 – концентрація активаторних центрів забарвлення в кристалах NaJ-Tl на стадії насичення забарвлення; E – енергія іонізуючої радіації, що затрачається на створення комплементарної $\{Ti^0 - Ti^{2+}\}$ -пари.

У промислово вирощених кристалах NaJ-Tl, які використовують як сцинтиляційні матеріали, концентрація активатора становить порядку

0,05-0,1 мол % TlJ. На вибір оптимальної концентрації активатора впливають два чинники. З одного боку, в міру збільшення концентрації Tl^{+} -іонів зростає енергетичний вихід радіолюмінесценції, а відповідно і сцинтиляцій. З іншого – у високолегованих кристалах утворюються парні та агрегатні активаторні центри, що утворюють глибокі пастки для носіїв заряду, що погіршує сцинтиляційні властивості кристалів.

У табл. 2 на основі статистичних розрахунків наведено відсотковий вміст парних талієвих центрів у кристалах NaJ-Tl. Як видно з табл. 2, у промислових сцинтиляторах NaJ-Tl (0,03÷0,10 мол % TlJ) концентрація парних Tl^{+} -іонів становить величину порядку 1 % від вмісту активатора, гранична концентрація центрів забарвлення перебуває в межах $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а енергія, що витрачається на створення пари центрів забарвлення, становить 150÷300 еВ.

Результати, наведені в табл. 1 і 2, розраховані на прикладі кристалів NaJ-Tl. Однак їх можна застосувати для інших лужногалоїдних кристалів MX-Tl, де M=Na, K, Rb, Cs, а X=Br, J, тобто для тих лужногалоїдних кристалів, у яких під дією радіації не утворюються стабільні {F-H}-комплементарні пари центрів.

Література

1. Алукер Э.Д. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов / Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. – Рига : Изд-во "Зинатне", 1979. – 252 с.
2. Лушик Ч.Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Лушик Ч.Б., Лушик А.Ч. – М. : Изд-во "Наука", 1989. – 263 с.
3. Говор М.В. Іонні термоструми в радіаційно забарвлених кристалах $SrCl_2: Tl$ / Говор М.В., Крочук А.С., Салапак В.М., Чорний З.П., Щур Г.О. // УФЖ. – 1999. – Т. 44, № 11. – С. 1428-1433.
4. Чорний З.П. Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одновимірна модель / Чорний З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. // Науковий вісник УкрДЛТУ : зб. наук.-техн. праць. – Львів : Вид-во УкрДЛТУ. – 2005. – Вип. 15.1. – С. 170-174.
5. Вишневский В.Н. Исследование рентгенолюминесценции кристаллофосфоров NaJ (Tl) / Вишневский В.Н., А.Б. Лыскович, Н.С. Пидзырайло, Чорний З.П. // УФЖ. – 1962. – Т. 7, № 10. – С. 1101-1105.

Чорний З.П., Вайданич В.И., Пенцак Г.М., Салапак В.М., Дячук Н.В.

Генерация центров окраски в кристаллах NaJ-Tl. Одномерная модель

В одномерной модели рассчитаны параметры радиационной чувствительности кристаллов иодистого натрия, легованных таллием. Исследована зависимость эффективности генерации центров окраски в зависимости от расстояния между соседними примесными ионами.

Ключевые слова: кристаллы, центры окраски, радиация.

Chornij Z.P., Vajdanich V.I., Pentchac G.M., Salapak V.M., Dyatchuk M.V.

Generation of coloration centers in NaJ-Tl crystals. One-measure model

In the single-measured model the radiation sensitivity parameters are calculated in NaCl crystals which are alloyed with thallium metals. There has been researched the dependence of generation efficiency of coloration centers depending upon the distance between the neighbouring impurity ions.

Keywords: crystals, color centers, radiation.