

Список литературы

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). — Новосибирск: Россия, 1993. — 287 с.
2. Искорнев И.М., Флеров И.Н., Горев М.В., Кот Л.А., Гранкина В.А. Теплоемкость и фазовые переходы в кристаллах LiKSO_4 // ФТТ. — 1984. — Т. 26. — Вып. 10. — С. 3199–3200.
3. Kim L.M., Kuketaev T.A., Musenova E.K. The phase transitions and radiation induced processes in LiKSO_4 // Physical Technical. — 2007. — Vol. 4. — No. 2(8). — P. 13–16.
4. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Ныгыманова А.С. Влияние фазовых переходов на накопление дефектов // Современные проблемы физики конденсированного состояния: Тез. докл. Междунар. конф. — Саранск, 2001. — С. 77–79.
5. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Сагындыкова Г.Е. Фазовые переходы и рекомбинационная люминесценция в кристаллах LiKSO_4 // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 1999. — № 1(13). — С. 36–43.
6. Мусенова Э.К. Рекомбинационная люминесценция АК активированных ионами таллия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2003. — № 1(29). — С. 205–210.
7. Сагындыкова Г.Е. Оптические и радиационные свойства кристаллов LiKSO_4 , активированных ртутеподобными ионами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2004. — 21 с.
8. Сагындыкова Г.Е. Фотолюминесценция кристаллов LiKSO_4 // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2001. — № 1(21). — Вып. 2. — С. 145–150.
9. Ким Л.М., Мусенова Э.К. Особенности накопления радиационных дефектов в кристаллах LiKSO_4 // Взаимодействие излучения с веществом: Сб. науч. тр. — Караганда, 1998. — С. 3–8.
10. Исмаилов Ж.Т., Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Фазовые переходы и рентгенолюминесценция в LiKSO_4 // Сцинтилляционные материалы и их применение: Материалы Уральского семинара. — Екатеринбург, 2000. — С. 24.
11. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Влияние дефектности кристаллической решетки LiKSO_4 на накопление радиационных дефектов // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 1(49). — С. 4–10.
12. Ким Л.М., Мусенова Э.К., Кукетаев Т.А. Влияние полиморфных фазовых переходов в монокристаллах LiKSO_4 на рекомбинационные процессы // Известия НАН РК. — 2007. — № 6(256). — С. 3–7.

УДК 535.37:535.34:539.19

Т.А.Кукетаев, А.С.Балтабеков, А.Д.Тулугулов, Д.Б.Аманбаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ФОТО- И РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ KPO_3

Зерттеу нысандары — поликристалдар мен шыны түріндегі KPO_3 . Қоспалы люминесценттік зондтардың параметрлері матрица құрылымына сезімтал екендігі көрсетілді. Матрица құрылысының әсері рекомбинациялық люминесценцияда анық байқалады. Кристалда қоздыру және сәуле шығару спектрлері максимумдары сәйкесінше 3,76 және 4,90 эВ құрайды. Шыны тәріздес күйде — 3,85 және 5,15 эВ. Қоспалы орталықтардың негізгі параметрлері анықталды. Кристалл үшін ТСЛ қисығында максимумы 100 К болатын жалғыз жарқырау шыңы тіркелді, ал шыныда оның максимумы — 260 К. Шыны тәріздес үлгілерде матрицаның радиациялық ақауларының жылулық тұрақтылығы жоғары екені тағайындалды. Кристалдық түрден шыны тәріздес түрге өту рекомбинациялық процесстің механизмін өзгертпейтіндігі негізгі факт болып табылады. Оның механизмі электрондық екені анықталды.

The objects of our research were glass and polycrystals KPO_3 . It is shown, that the parameters of impurity luminescence centers are sensitive to structure of a matrix. The influence of a matrix structure is sharper in recombination luminescence. In a crystal spectra of excitation and the emission have maxima at 3,76 eV and 4,90 eV, accordingly, in glasslike sample — 3,85 eV and 5,15 eV. The basic parameters of impurity centres are established. On TL curve for a crystal one peak of a luminescence with a maximum is observed at 100 K, and glass is established, that the level of thermal stability are higher for radiation defects of a matrix in the glass samples. The fact is important, that the transition from crystal to glass does not change the mechanism of recombination process. It is electronic.

Введение

Одной из основных задач современной физики конденсированного состояния является установление закономерностей влияния структурного фактора на свойства различных материалов. В настоящее время для решения данной проблемы проводятся исследования на кристаллах с полиморфными

фазовыми переходами. Такой выбор объектов изучения позволяет исследовать различные физические процессы в конденсированных средах с различными структурами без изменения их химического состава. Однако полиморфные фазовые переходы происходят при изменении, например, температуры или давления. Очевидно, что температурные условия или деформация образцов при изучении различных физических явлений могут существенно их изменить.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны соединения KPO_3 . Из литературы известно, что их структура зависит от способа получения данного соединения. Наиболее простым является дегидратация дигидрофосфата калия (KDP). Однако в зависимости от температуры нагревания KPO_3 может образоваться в виде кристаллического соединения либо стекла. Главной особенностью метафосфата калия является образование полимероподобных цепей. Атомы фосфора в анионной подсистеме связаны между собой атомами кислорода. В стеклообразном состоянии эти полимерные цепочки частично разрушены. Пространственная ориентация анионов неупорядоченная. Эти две модификации могут существовать в одном и том же температурном диапазоне. Это позволяет полностью исключить влияние температурного фактора на протекание различных физических процессов. Анализ литературных данных показал, что данные соединения с точки зрения их оптических и радиационных свойств изучены недостаточно.

Методика эксперимента

Соль Куроля, или метафосфат калия, была получена в виде порошкообразных образцов в результате термической обработки дигидрофосфата калия. При нагревании KH_2PO_4 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы KDP (дигидрофосфат калия) теряют половину кристаллической воды, а при нагревании выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ полностью дегидратируются [1]. Исходные монокристаллы KDP были выражены из насыщенных водных растворов при $40\text{ }^\circ\text{C}$. Исходное сырье марки «ОСЧ» подвергнуто предварительной очистке методом перекристаллизации. Полученный метафосфат калия при возбуждении светом в диапазоне $200\text{--}800\text{ нм}$ не люминесцирует. При активации KPO_3 ионами таллия появляется фотолюминесценция [2]. Однако оптические и радиационные свойства полученных образцов зависят от предыстории, т.е. температуры получения их из дигидрофосфата калия. Образцы, полученные при нагревании дигидрофосфата калия до $300\text{ }^\circ\text{C}$, будем в дальнейшем называть солью Куроля. Соль Куроля представляет собой полимероподобное кристаллическое соединение, где анионы PO_3^- связаны между собой химической связью и образуют цепочки типа $\dots-O-PO_2-O-PO_2-O-\dots$. Второй образец, полученный при нагревании KDP до $600\text{ }^\circ\text{C}$, будем называть метафосфатом калия. Это неупорядоченное стеклообразное состояние, возникающее в результате частичного разрыва полимероподобных цепочек и возникновения изолированных фосфатных анионов PO_3^- [3].

Спектрально-люминесцентные исследования проведены по стандартным методикам. Для возбуждения использовалась лампа ЛД (D)-400. Измеренные спектры возбуждения и излучения исправлены на спектральное распределение лампы и спектральную чувствительность фотоэлектрического канала регистрации.

Облучение образцов проводилось рентгеновским аппаратом УРС-55а. Доза облучения определялась методами ферросульфатной дозиметрии [4].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции. На рисунке 1а представлен результат, полученный при 80 К для соли Куроля, активированной ионами таллия. Спектр излучения представляет собой одиночную элементарную оптическую полосу, максимум которой находится при $3,76\text{ эВ}$. Данная фотолюминесценция эффективно возбуждается в оптической полосе с максимумом при $4,90\text{ эВ}$. Экспериментально установлено, что в чистой соли Куроля и соли Куроля, полученной при дегидратации $KDP-KCl$, подобных оптических полос в диапазоне $1,55\text{--}6,20\text{ эВ}$ нет. Следовательно, наблюдаемые оптические полосы в спектрах излучения и возбуждения обусловлены наличием в образцах примесных ионов таллия. В отличие от исходного KDP (см. литературный обзор) в соли Куроля имеется только одна оптическая полоса в спектре возбуждения. Однако на ее длинноволновом крыле имеется «плечо». Проведенные измерения показали, что облучение кристалла в пределах ширины полосы в спектре возбуждения не меняет люминесценцию. Поэтому наблюдаемое искажение контура оптической полосы в спектре возбуждения является проявлением сложной структуры электронного перехода в примесном центре люминесценции. Поэтому наблюдаемую оптическую полосу с максимумом при $4,90\text{ эВ}$ мы связываем с А-полосой ртутеподобных

ионов, так как она является наиболее низкоэнергетической и обладает структурой даже в соединениях с высокосимметричными кристаллическими решетками.

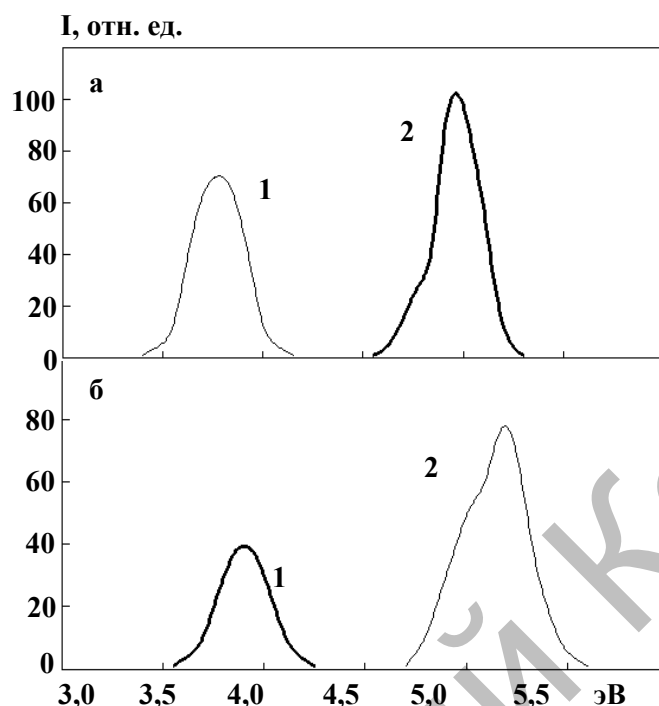


Рис. 1. Спектр излучения (1) и возбуждения (2) для кристалла $\text{KPO}_3\text{-Tl}^+$ при 80 К, полученного после термической обработки при 350 и 600 °С

На рисунке 1б представлен результат, полученный при 80К для метафосфата калия с примесью ионов таллия. Спектр излучения в этом образце также представляет собой одиночную элементарную оптическую полосу, максимум которой находится при 3,85 эВ. Данная фотолюминесценция эффективно возбуждается в оптической полосе с максимумом при 5,15 эВ. Из рисунка 1б видно, что оптическая полоса в спектре возбуждения неэлементарная. Для данного образца наличие структуры в полосе спектра возбуждения проявляется более ярко. Данную полосу мы связываем с А-полосой ионов таллия.

Сравнение результатов, показанных на рисунках 1а и 1б, показывает, что в метафосфате оптические полосы примесных ионов смещены в сторону более коротких длин волн. Таким образом, в соли Куроля и в метафосфате калия ионы таллия обладают различными оптическими свойствами. Изменение свойств примесных центров люминесценции при изменении строения матрицы для одного и того же соединения наблюдалось, например, в кристаллах с полиморфными фазовыми переходами [5–7]. В этих работах показано, что при перестройке кристаллической решетки параметры, характеризующие свойства примесных центров люминесценции, изменяются скачкообразно. При этом динамические параметры меняются более значительно, чем статические, что связано с изменениями в колебательном спектре матрицы.

Более наглядно изменения свойств ионов таллия в изучаемых образцах проявляются при измерении кривых температурного тушения.

На рисунке 2а представлена кривая зависимости интенсивности выхода люминесценции от температуры для соли Куроля. Фотолюминесценция примесных ионов таллия в соли Куроля испытывает сильное температурное тушение. Из рисунка 2а видно, что фотолюминесценция примесных центров свечения выше 160 К практически не наблюдается. Температурное тушение люминесценции, как и в KDP, хорошо описывается формулой Мотта.

Кривая затухания, построенная в координатах логарифма интенсивности от обратной температуры, позволила установить энергию активации температурного тушения фотолюминесценции. Она равна 50 мэВ.

На рисунке 2б представлена кривая температурного тушения для метафосфата калия. Она существенно отличается от результата, полученного для соли Куроля. Внутрицентровая люминесценция

начинает испытывать температурное тушение выше 120 К. Внутрицентровая люминесценция полностью потушена в области 200 К. В области температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции кривая температурного тушения также хорошо описывается формулой Мотта. Исходя из этого была оценена величина энергии термической активации безызлучательных переходов в примесных центрах свечения. Она составляет 68–70 мэВ, т.е. существенно больше, чем для соли Куроля.

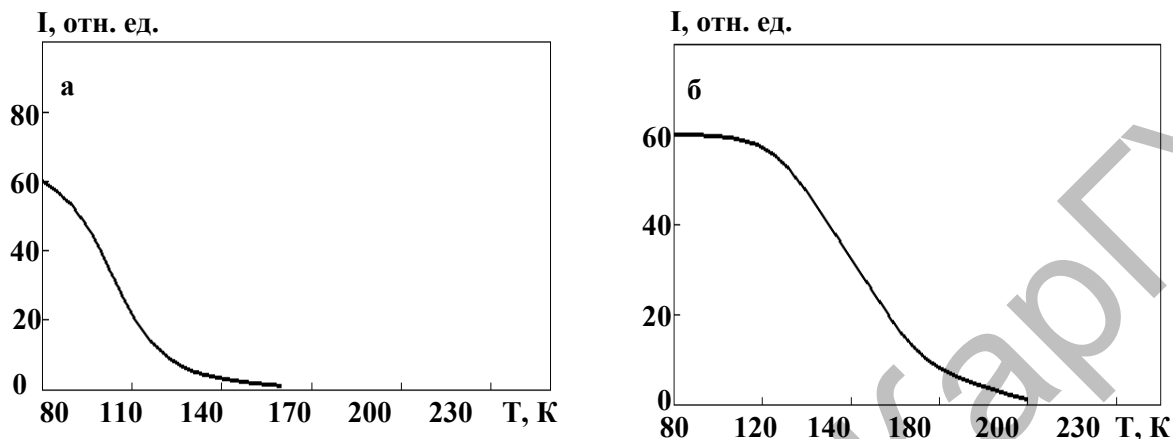


Рис. 2. Кривая температурного тушения фотолюминесценции соли Куроля (а) и метафосфата калия (б), активированных ионами таллия

Описание кривой температурного тушения с помощью формулы Мотта предполагает, что примесные ионы таллия в решетке KPO_3 могут быть рассмотрены в рамках гармонического приближения. В гармоническом приближении оптические полосы имеют Гауссову форму. Действительно, полосы излучения для обоих образцов хорошо аппроксимируются Гауссовой кривой. Отклонение от Гауссовой формы имеется для оптической полосы в спектре возбуждения. Причем это отклонение растет с ростом температуры ее измерения. Это связано с тем, что А-полоса обусловлена электронными переходами на вырожденный по спине энергетический уровень. В решетке низкой симметрии вырождение снимается. Увеличение отклонения формы оптической полосы в спектре возбуждения с ростом температуры связано с этим снятием вырождения. Кроме того, возможен вклад взаимодействия с неполно симметричными колебаниями, так называемый динамический эффект Яна-Теллера. Из-за сильного температурного тушения внутрицентровой люминесценции и температурного уширения в соли Куроля и в метафосфате калия изменений в спектре возбуждения надежно зафиксировать не удалось.

Из температурной зависимости ширины оптической полосы излучения в рамках гармонического приближения были оценены частоты колебаний, актуальных в электрон-фононном взаимодействии и факторов Хуанга-Риса. Полученные результаты приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Частоты активных колебаний и величина факторов Хуанга-Риса

Тип образца	Частота колебаний	Фактор Хуанга-Риса
Соль Куроля	$0,20 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$	95
Метафосфат калия	$0,8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$	120

Эти частоты по величине попадают в диапазон оптических мод колебаний. Факторы Хуанга-Риса характеризуют не только электрон-фононные взаимодействия, но и качественно показывают степень локализации волновой функции электронов, в данном случае в основном состоянии. Величина данного фактора показывает, что в обоих системах примесные ионы таллия являются центрами малого радиуса [8].

Таким образом, в результате проведенных измерений показано, что ионы таллия в соли Куроля и в метафосфате калия образуют примесные центры свечения малого радиуса. Изменения параметров примесных центров при изменении строения матрицы показывают, что в данном случае влияние структурного фактора на характеристики центров люминесценции аналогично наблюдаемому при

полиморфных фазовых переходах, т.е. динамические параметры более чувствительны, чем статические.

К структуре матрицы более чувствительны радиационно-стимулированные процессы. Особенно ярко это проявляется для соединений, где при миграции продуктов радиолиза идут процессы преобразования первичных радиационных дефектов [9]. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние структуры KPO_3 на рекомбинационную люминесценцию.

На рисунке 3 приведена измеренная кривая ТСЛ для неактивированной соли Куроля. Наблюдается один ярко выраженный пик рекомбинационной люминесценции с максимумом в области 100 К. Изотермическим отжигом в температурном диапазоне ширины данного пика ТСЛ установлено, что он является элементарным. На этом же рисунке приведен спектральный состав пика свечения. Он состоит из одной оптической полосы излучения с максимумом при 3,10 эВ.

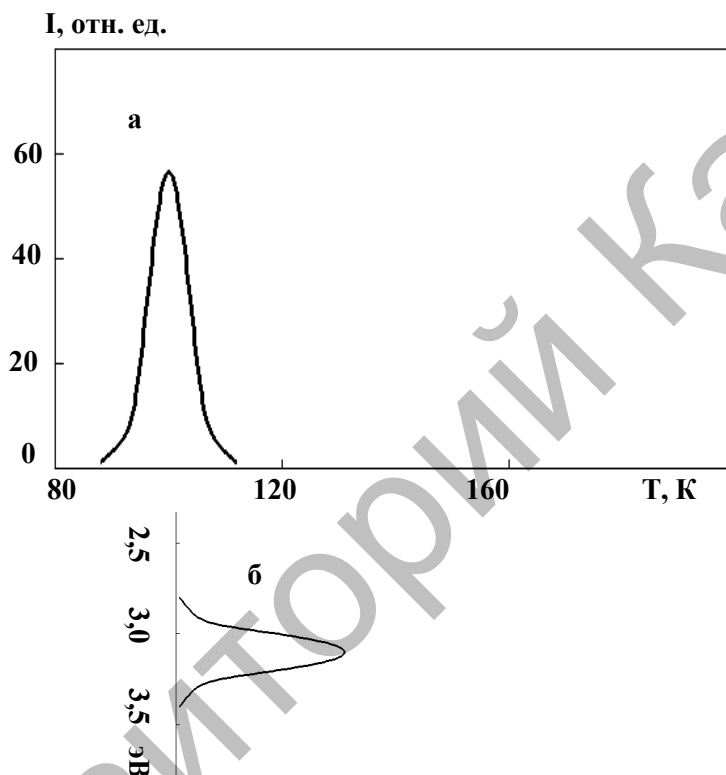


Рис. 3. Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для чистой соли Куроля. Доза облучения 0,5 кГр

На рисунке 4 приведен результат измерения ТСЛ для метафосфата калия, полученного дегидратацией кристаллов KDP при температурах выше $600^{\circ}C$. В данном образце также имеется один пик рекомбинационной люминесценции. Однако в отличие от соли Куроля его максимум находится при 260К. Спектральный состав данного пика ТСЛ аналогичен наблюдаемому у соли Куроля.

Таким образом, измерения кривых ТСЛ более ярко показывают изменения строения изучаемых образцов. Одинаковость спектрального состава излучения позволяет утверждать, что в обоих образцах появление рекомбинационной люминесценции обусловлено одними и теми же процессами. В неупорядоченной системе (метафосфат калия) термическая стабильность наведенных радиацией центров значительно выше, чем в соли Куроля.

Одинаковость механизмов рекомбинации радиационных дефектов в соли Куроля и метафосфате калия подтверждается измерениями спектров рентгенолюминесценции. На рисунке 5 представлен полученный результат, измеренный при 80К для соли Куроля. Спектр рентгенолюминесценции состоит из одной полосы с максимумом при 3,10 эВ. Для метафосфата калия получен такой же результат, т.е. спектр рентгенолюминесценции у обоих образцов одинаковый.

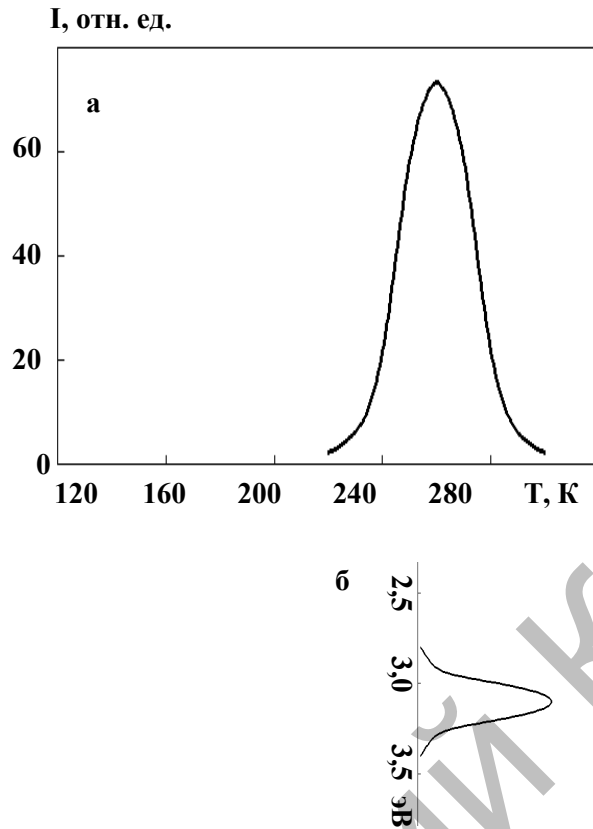


Рис. 4. Кривая ТСЛ (а) и спектральный состав (б) пика ТСЛ для чистого метафосфата калия. Доза облучения 0,5 кГр

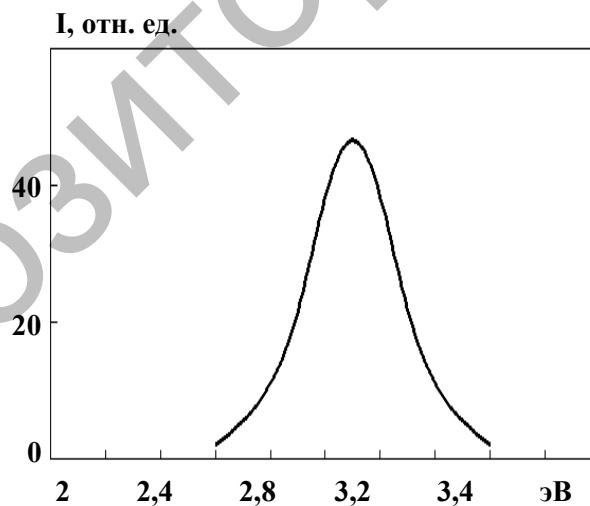


Рис. 5. Спектр рентгенолюминесценции метафосфата калия при 80 К

В соли Куроля фосфатные анионы образуют полимероподобные цепочки. В метафосфате калия связи между фосфатными анионами полностью или частично нарушены. Можно предположить, что при термической активации начинается миграция дырок или электронов по анионной подсистеме. Очевидно, что при наличии связанных анионов миграция какого-либо носителя представляется обладающей меньшей энергией активации.

На рисунке 6 представлена кривая ТСЛ для метафосфата калия, активированного ионами NO_3^- . Из рисунка 6а видно, что нитратные анионы действительно входят в решетку соли Куроля. Об этом свидетельствует появление нового пика ТСЛ с максимумом при 175 К, которого нет в чистых образцах.

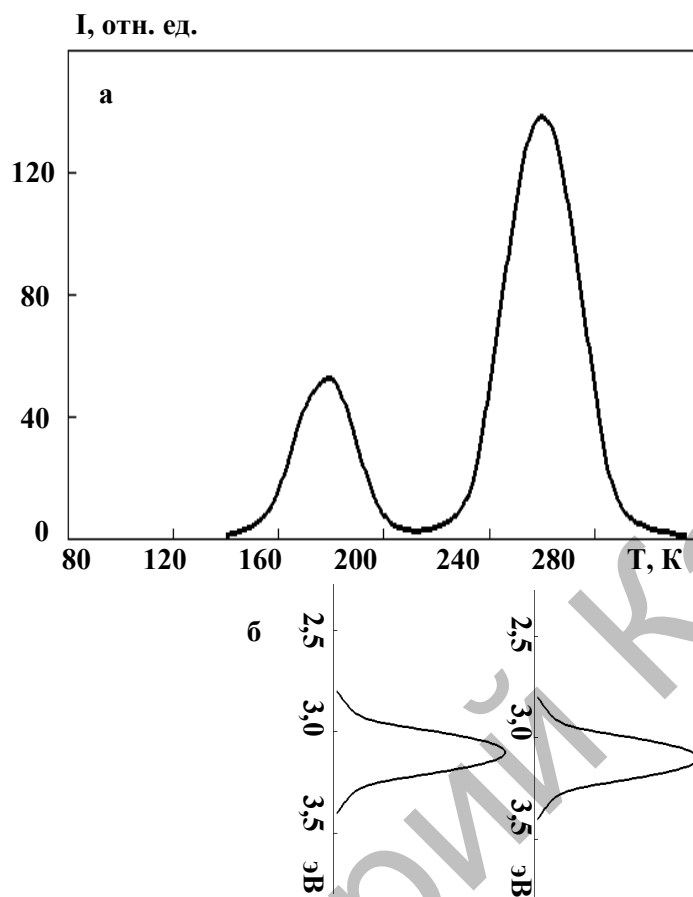
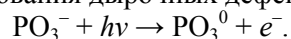


Рис. 6. *a* — Кривая ТСЛ для кристалла $\text{KPO}_3 \cdot \text{NO}_3^-$. Доза облучения рентгеновскими квантами при 80 К 300 Гр; *б* — спектральный состав пиков ТСЛ

Измерения спектрального состава пиков ТСЛ показало, что за их появление ответствен один и тот же рекомбинационный процесс. Это следует из того, что пики ТСЛ при 175 К и 260 К имеют одинаковый спектральный состав излучения, состоящий из одиночной полосы с максимумом при 3,10 эВ. Появление пика ТСЛ при 175 К может быть связано с изменением термического уровня стабильности радиационных дефектов, локализованных рядом с примесными ионами. Поскольку ионы NO_3^- являются эффективными ловушками для электронов, более вероятным выглядит предположение, что в области 175 К имеет место термоионизация радиационно-наведенных центров NO_3^0 . В этом случае делокализованные электроны должны рекомбинировать с неподвижными дырочными центрами. Так как при 175 К и 260 К наблюдается одна и та же рекомбинационная люминесценция, то и при 260 К механизм рекомбинации электронный. Данное предположение подтверждается измерениями по влиянию примесных ионов NO_3^- на накопление светосуммы в пике рекомбинационной люминесценции матрицы.

Рентгеновские кванты в кристаллах взаимодействуют с электронной подсистемой. Наиболее вероятным и простым механизмом образования дырочных дефектов является ионизация анионов PO_3^- :



Обратный процесс дает наблюдаемую люминесценцию. Образование дырочных центров PO_3^0 в метафосфате калия установлено по спектрам ЭПР [3, 10]. Для предложенной модели открытым остается вопрос о природе ловушек для свободных электронов. В литературе нет сведений о природе электронно-избыточных центров в соли Куроля или метафосфате калия.

Аналогичные результаты получены для соли Куроля, активированного ионами NO_3^- . Отличием является только положение пика ТСЛ матрицы. Наличие примесных ионов приводит к появлению пика свечения с максимумом в области 175 К. Это также свидетельствует о том, что в соли Куроля и метафосфате калия идут одинаковые рекомбинационные процессы.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что различные температуры дегидратации KDP приводят к образованию KPO_3 в упорядоченной кристаллической и неупорядоченной стеклообразной форме. Показано, что параметры примесных люминесцентных зондов чувствительны к структуре матрицы. Более ярко влияние строения матрицы проявляется в рекомбинационной люминесценции. Установлено, что в стеклообразных образцах уровень термической стабильности радиационных дефектов матрицы более высокий. Важным является факт, что переход от кристаллической к стеклообразной форме не меняет механизма рекомбинационного процесса, который является электронным.

Список литературы

1. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. — Л.: Наука, 1984. — С. 5–7, 30–31.
2. Балкыбеков Б.М., Ким Л.М. Термостимулированная люминесценция кристаллов KDP, активированных ионами таллия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2007. — № 1(45). — С. 4–7.
3. Masaji Miura, Akinori Hasegawa, Tokinori Fukui. The electron spin resonance of γ -Irradiated Sodium Phosphate. I. The Glass and Single Crystal // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1966. — Vol. 39. — P. 1432–1436.
4. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. — Рига: Зинатне, 1982. — С. 142.
5. Кукетаев Т.А. Люминесценция и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // ОиС: — 1985. — Т. 59. — Вып. 2. — С. 337–341.
6. Сагындыкова Г.Е., Аманжолова М.К. Эффект Яна-Теллера в кристаллах $LiKSO_4$, активированных ионами таллия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2004. — № 1(33). — С. 43–46.
7. Сагындыкова Г.Е. Оптические и радиационные свойства кристаллов $LiKSO_4$, активированных ртутеподобными ионами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Караганда, 2004. — 21 с.
8. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. — М., 1974. — 336 с.
9. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К., Сагындыкова Г.Е. Фазовые переходы и рекомбинационная люминесценция кристаллов $LiKSO_4$ // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 1999. — № 1(13). — С. 36–43.
10. Kenzi Hukuda, Motohiro Nakahara, Naoshi Kusumoto. ESR studies on gamma-irradiated $(KPO_3)_n$ crystals // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. — 1970. — Vol. 8. — Issue 3. — P. 447–453.

УДК 004.43

К.М.Маханов, А.К.Сыздыков, А.М.Мустафина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ПРИМЕНЕНИЕ СРЕДЫ LABVIEW ДЛЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Моделдеу, басқару және тестілеу жүйелерін өңдеудегі өндірістік программалық орталар арасында National Instruments LabVIEW ең үздігі деп саналады. LabVIEW мәліметтерді өңдеуге, жинақтауға және сыртқы қондырғыларды басқаруға мүмкіндік беретін интерактивті бағдарламаларды қалыптастыруға арналған орта болып табылады. Мақалада LabVIEW жүйесінде құрастырылған кинетикалық берілгендерді өңдеуге арналған бағдарлама ұсынылған. Хризен қабыршақтарының сөну кинетикаларының қисықтарына талдау жүргізіліп, өңделген бағдарламаның көмегімен мәліметтерді талдау нәтижелері әдебиеттік мәліметтермен толық сәйкес келетіні көрсетілген.

National Instruments LabVIEW recognized leader amongst industrial software programs of the system development of modeling, management and testing. LabVIEW is an integrated environment of the developer for making computer programs of the collection, data processing and control peripherals. In article is presented program kinetic data, designed in ambience LabVIEW. The Organized trace analysis of the kinetics of the stewing film chrysene. It is shown that results of the analysis by means of given program have a high degree of the coincidence with result literary data.

Введение

Как правило, любая обработка данных, будь то результаты научного эксперимента или сложный математический расчет, требуют значительных временных затрат. Для ускорения процесса обработки