

9. Dolgov S.A., Isakhanyan V. et al. Luminescence of the $[Be]^{+}$ centre in MgO:Be // Rad. Meas. — 2004. — Vol. 38. — P. 699–702.
10. Kalder K.A., Kjarner T.N. et al. Short-wave luminescence of crystals MgO // JPS. — 1976. — Vol. 25. — P. 639–644.
11. Rachko Z.A., Valbis J.A. Luminescence of free and relaxed excitons in MgO // Phys. Stat. Solidi B — 1979. — Vol. 93. — P. 161–166.
12. Shluger A.L., Grimes R.W. et al. Self-trapping holes and excitons in the bulk and on the (100) surfaces of MgO // J. Phys.: Condens. Matter — 1991. — Vol. 3. — P. 8027–8036.
13. Ramo D.M., Shluger A.L. et al. Theoretical prediction of intrinsic self-trapping of electrons and holes in monoclinic HfO_2 // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — 155504 (4 pages).
14. Elango M., Pruulmann J., Zhurakovski A.P. Recombination luminescence and energy transfer in ionic crystals at XUV excitation by synchrotron radiation // Phys. Status Solidi B. — 1983. — Vol. 115. — P. 399–407.
15. Feldbach E.Kh., Lushchik Ch.B., Kuusmann I.L. Coexistence connected with defects excitons the big and small radius in solid states // Letters in JETF. — 1984. — Vol. 39. — P. 54–56.
16. Feldbach E., Kuusmann I., Zimmerer G. Excitons and edge luminescence in MgO // J. Lumin. — 1981. — Vol. 24/25. — P. 433–436.
17. Kirm M., Lushchik A. et al. Relaxation of hot photocarriers created by VUV photons in wide-gap crystals // ESC Proceedings PV. — 1998. — Vol. 98–24. — P. 267–276.
18. Kirm M., Feldbach E. et al. Multiplication of electron-hole pairs in MgO crystals and ceramics // Nucl. Instrum Methods B. — 1998. — Vol. 141. — P. 431–435.
19. Lushchik A., Lushchik Ch. et al. Defect creation caused by the decay of cation excitons and hot electron-hole recombination in wide-gap dielectrics // Nucl. Instr. Meth. B — 2006. — Vol. 250. — P. 330–336.
20. Brudevoll T., Kotomin E.A., Christensen N.E. Interstitial-oxygen-atom diffusion in MgO // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 53. — P. 7731–7735.
21. Halliburton L.E., Kappers L.A. Radiation-induced oxygen interstitials in MgO // Solid State Commun. — 1978. — Vol. 26. — P. 111–114.

УДК 537.35

Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов сульфатов калия с органическими красителями

Spectral-luminescent features hard solution sulphate potassium with organic dye staff

Мурашова З.Ф.

Карагандинский государственный технический университет (E-mail: z.murasova@mail.ru)

Кристалдан бояғыштардың мөлшері ертіндідегіден үш есе аз екені көрсетілді. Жұтылу және люминесценция спектрлерін өлшеу үшін жасалған автоматты құрылғының блок-сұлбасы мен жұмыс ұстанымы келтірілген. Алынған кристалдардың оптикалық сипаттамалары зерттелді. Жұту және люминесценция спектрлері су ертілеріндегі спектрлерге ұқсас екендігі көрсетілді.

Potassium sulfate crystals doped by organic dye stuffs are researched in the article. It is shown the dye contents in the crystals is less than one in the solution by three orders of magnitude. Optic characteristics of the obtained crystals are investigated. It also shown, that absorption and luminescence spectrums are analogous to ones of their water solutions. The flow block and operation principle of the automatic plant for measurement of the absorption and luminescence spectrums are cited.

Введение

В последние годы увеличился интерес к таким твердым растворам, в которых при синтезе или выращивании кристаллов используются неорганические компоненты в сочетании с органическими. Это связано, прежде всего, с потребностями оптоэлектроники и лазерной техники. В настоящей работе мы рассмотрим такие твердые растворы, используя идеологию работ [1–7].

Объекты исследования

Общее число соединений со структурой типа K_2SO_4 превышает 130, а число ожидаемых — 2000. Элементарная ячейка K_2SO_4 содержит четыре формульные единицы. Размеры элементарной ячейки следующие: $a = 0,5731$ нм; $b = 1,008$ нм; $c = 0,7424$ нм. Ось «с» является осью псевдогексагональной симметрии. Группа SO_4^{2-} в кристаллах сульфата калия образует жесткий тетраэдр с ионом серы в центре и ионами кислорода в вершинах. Если рассматривать центр ячейки как начало координат, то ионы серы, калия и по два кислорода из тетраэдра SO_4 расположены на двух параллельных плоскостях отражения $(100)_{1/4}$ и $(100)_{-1/4}$. Расстояние между плоскостями — $a/2$. В тетраэдре SO_4 расстояние S–O порядка 0,15 нм. Ионы K^+ находятся в кристалле сульфата калия в двух неэквивалентных положениях K_1 и K_2 , различающихся окружением. Кристаллы сульфата калия имеют заметное преобладание повторного двойникования в виде трех компонент, взаимопроникновение которых приводит к наблюдаемой форме в виде простых гексагональных призм. β - K_2SO_4 имеет ромбическую (псевдогексагональную) решетку с пространственной группой симметрии $D_{2h}^{16} - P_{mcn}$. Схематическое изображение структуры β - K_2SO_4 приведено на рисунке 1. Направление Z на рисунке совпадает с направлением оси псевдогексагональной симметрии «с». На рисунке показано расположение атомов K_1 , K_2 и T-групп (SO_4) в двух соседних плоскостях. Упорядочение T-групп легко представить из рисунка 2. Одна из вершин каждой T-группы направлена вдоль $\pm Z$, а остальные три вершины тетраэдра SO_4 лежат в одной плоскости ($00Z$) с $Z = 0,20; 0,70; 0,30; 0,80$ при выбранном на рисунке начале координат.

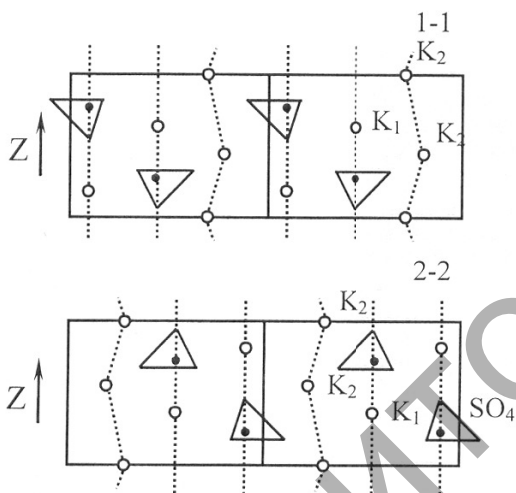


Рис. 1. Схематическое изображение структуры β - K_2SO_4 . Расположение атомов K_1 , K_2 и T-групп в двух соседних плоскостях

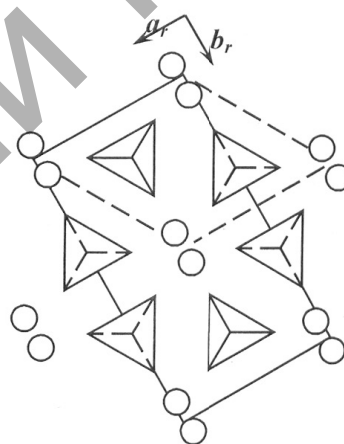


Рис. 2. Структура β - K_2SO_4

Ориентация оснований T-групп в плоскости (001) одинакова в каждом из слоев катионных полиэдров и противоположна в соседних слоях. Вершина одного из тетраэдров каждого слоя направлена по $+Z$, а другого — по $-Z$, так что в ячейке общее число T-групп, обращенных по Z и $-Z$, одинаково. Для β - K_2SO_4 центры тетраэдрических групп находятся в положениях $(0,25 \pm 0,02)c$ и $(0,75 \pm 0,02)c$. Среди ближайших соседей того же тетраэдра ($Z = 0,77$) два «смотрят» вверх, а четыре — вниз, а у другого тетраэдра ($Z = 0,23$), с вершиной вниз, четыре соседа направлены вверх, а два — вниз. Следующие по дальности соседи рассматриваемой T-группы тоже разнонаправлены вдоль Z . И лишь третьи соседи на расстояниях $\pm Z$ от рассматриваемого тетраэдра расположены тождественно во всех колонках вдоль Z . Считается, что такое сложное расположение тетраэдров вдоль Z свидетельствует о конкуренции взаимодействий J_1 ; J_2 ; J_3 в исходной высокотемпературной фазе β - K_2SO_4 , из которой при понижении температуры изменением ориентации T-групп формируется β - K_2SO_4 фаза.

Получение кристаллов и методика эксперимента

Кристаллы были выращены из водных растворов методом, изложенным в нашей работе [5]. Использовались следующие красители: родамин незамещенный, этиловый эфир незамещенного родамина 4С, родамин 6Ж хлорид, родамин 6Ж ацетат, родамин 6Ж изобутират, родамин С хлорид и ро-

дамин 4С перхлорат. Концентрация красителей в маточном растворе была равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Перечисленные красители являются солеобразными соединениями. Многоатомная молекула красителя представляет собой положительный молекулярный ион.

Стационарная, не меняющаяся со временем форма роста кристаллов свидетельствует о том, что фронт роста представляет собой плоскость. Выросшие кристаллы имеют четкие плоские грани, следовательно, рост кристалла осуществляется послойным ростом атомно гладких поверхностей. Большая часть имеет облик, характерный для кристаллов сульфата калия, испытывающих стандартное воздействие на грань $\{010\}$. Кристаллы в процессе роста располагались в растворе таким образом, что грань $\{010\}$ была верхней гранью. Влияние красителей на облик кристаллов проявляется в том, что неразвитая на кристаллах чистого сульфата калия грань $\{010\}$ становится по размерам больше грани $\{021\}$, господствующей на кристаллах чистого сульфата калия. В соответствии с правилом Кюри-Вульфа наиболее развитыми на поверхности кристалла являются грани с наименьшими скоростями роста. Разрастание грани $\{010\}$ свидетельствует о том, что красители замедляют скорость роста этой грани. Кристаллы прозрачны и имеют слабую розовую окраску. Описанные особенности влияния примеси на габитус кристаллов характерны для всех исследованных красителей.

Для определения концентрации красителя, вошедшего в кристалл в процессе роста, были измерены спектры поглощения водных растворов родамина незамещенного для разных концентраций красителя. Растворы получали поэтапным разбавлением маточного раствора. Исследовались растворы с концентрацией красителя в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до $9,75 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Максимум поглощения во всех исследованных растворах наблюдается на длине волны $\lambda = 490$ нм, а максимум люминесценции — на длине волны $\lambda = 525$ нм. Далее были измерены спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов, содержащих родамин незамещенный. Выращенные кристаллы растворялись таким образом, чтобы получился насыщенный раствор. Для этого определяли вес кристалла и соответствующий ему объем воды, в котором осуществлялось растворение. Спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов представлены на рисунке 3. Спектры по форме и положениям максимумов совпадают со спектрами водных растворов красителя. Данный факт позволяет утверждать, что необратимых процессов в молекулах красителя при активации ими монокристаллов сульфата калия не происходит.

В ряду абсолютных фотометрических методов определения концентрации вещества есть различные методы: метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов, метод градуировочного графика, метод добавок, метод ограничивающих растворов. Мы выбрали два метода: метод градуировочного графика и метод ограничивающих растворов. Для определения концентрации родамина незамещенного, вошедшего в кристалл в процессе роста, методом градуировочного графика использовались данные, полученные для разбавленных растворов. Из спектров поглощения взяты значения оптической плотности в максимуме полосы для различных концентраций красителя, а также значение оптической плотности растворенного кристалла. Градуировочный график представлен на рисунке 4.

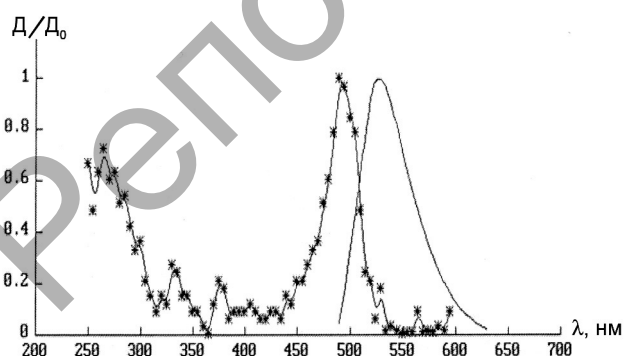


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции растворенных кристаллов, активированных незамещенным родамином

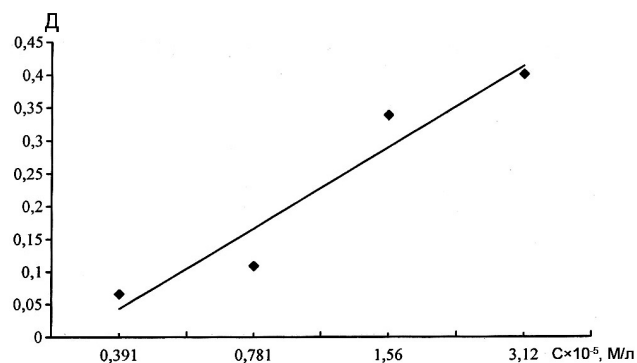


Рис. 4. Градуировочный график $D = f(C)$ на длине волны $\lambda_{\max} = 490$ нм

Определенная с помощью этого графика концентрация родамина незамещенного в кристалле равна $C = 0,95 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Метод ограничивающих растворов считается более точным. Для опреде-

ления неизвестной концентрации C_x приготавливаются два раствора с концентрациями C_1 и C_2 так, чтобы оптическая плотность $D_1 < D_x$, а $D_2 > D_x$. Неизвестную концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) \times (D_x - D_1) / (D_2 - D_1).$$

Нами были выбраны два ограничивающих раствора с концентрациями $C_1 = 9,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л и $C_2 = 1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л, оптические плотности соответственно равны $D_1 = 0,06$ и $D_2 = 0,1$.

Из экспериментальных данных получено, что оптическая плотность растворенных кристаллов равна $D_x = 0,071$. Используя эти данные, мы получили, что концентрация красителя родамина незамещенного в монокристалле сульфата калия равна $C = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация красителя, вошедшего в кристалл, почти на три порядка меньше, чем в исходном растворе.

Для измерения спектров поглощения и люминесценции была создана автоматическая установка, представленная на рисунке 5. Был выбран двухлучевой принцип с временным разделением каналов. Схема деления работает следующим образом: на вход операционного усилителя А1 попеременно поступает основной и опорный сигналы.

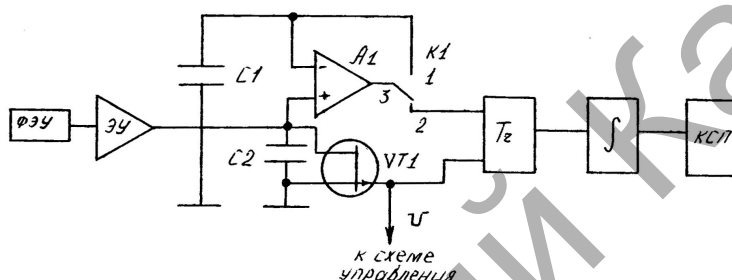


Рис. 5. Блок-схема автоматической установки измерения спектров поглощения и люминесценции

Когда на вход схемы поступает основной сигнал (делимое), контакты 1 и 3 реле $K1$ замкнуты. Коротким импульсом, поступающим со схемы управления, транзистор $VT1$ открывается и разряжает конденсатор $C1$. После этого транзистор $VT1$ запирается потенциалом +2,5 В и начинается практически линейный заряд емкости $C1$ током основного источника сигнала. Благодаря наличию 100 %-ной отрицательной обратной связи напряжение на конденсаторах $C1$ и $C2$ будет одинаковым и к концу цикла станет равным

$$U_1 = \frac{I_1 t_1}{C_1}, \quad (1)$$

где I_1 — ток заряда (основной сигнал); t_1 — время заряда; C_1 — емкость конденсатора.

В следующий промежуток времени, когда на вход микросхемы $A1$ поступает опорный сигнал, замкнуты контакты 3 и 2 реле $K1$. Конденсатор $C1$ вновь быстро разряжается через транзистор $VT1$ и затем начинается заряд конденсатора $C1$ током I_2 — опорного сигнала. Обратная связь в усилителе $A1$ разорвана, и он работает в режиме компаратора. Благодаря наличию на инвертирующем входе $A1$ напряжения U_1 , которое сохраняется на конденсаторе $C2$, микросхема $A1$ находится в отрицательном насыщении. Напряжение на конденсаторе $C1$ практически линейно зависит от времени:

$$U_2 = \frac{I_2 t}{C_1}. \quad (2)$$

Когда напряжение на обоих входах микросхемы $A1$ станет одинаковым $U_1 = U_2$, она переходит в положительное насыщение и опрокидывает триггер в момент времени:

$$t_x = \frac{I_1}{I_2} t_1. \quad (3)$$

Импульс с триггера T_2 поступает на интегратор, напряжение на выходе которого пропорционально длительности импульса на выходе триггера. Таким образом, выходное напряжение

$$U \sim \frac{I_1}{I_2} t_1, \quad (4)$$

где t_1 определяется периодом колебаний управляющего генератора, и есть величина, постоянная для данной установки, поэтому выходное напряжение U пропорционально отношению сигналов на входе установки.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 6, 7 представлены спектры возбуждения и люминесценции родамина незамещенного и этилового эфира незамещенного родамина 4С в кристалле сульфата калия. Спектры люминесценции состоят из одиночных бесструктурных полос, а их форма и положение совпадают со спектрами люминесценции водных растворов красителей и соответствуют спектрам люминесценции мономеров.

На рисунках 8, 9 представлены спектры возбуждения и спектры люминесценции кристаллов сульфата калия, содержащих молекулы родамина 6Ж хлорид, родамина 6Ж ацетат и родамина 6Ж изобутират. Концентрация красителей в маточных растворах, из которых были выращены кристаллы, соответственно равна $4 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Совпадение спектров поглощения (возбуждения) красителей в водных растворах и кристаллах позволяет предполагать, что молекулы красителей не образуют химических связей с матрицей. Спектры люминесценции представлены одиночными полосами и совпадают со спектрами мономеров в водных растворах.

На рисунках 10, 11 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции родамина С хлорид и родамина 4С перхлорат в кристалле $K_2SO_4(\beta)$. Концентрация красителей в маточных растворах составляла $4,2 \cdot 10^{-5}$ и $3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно.

Спектры люминесценции также представлены одиночными бесструктурными полосами и совпадают со спектрами люминесценции мономеров в водных растворах.

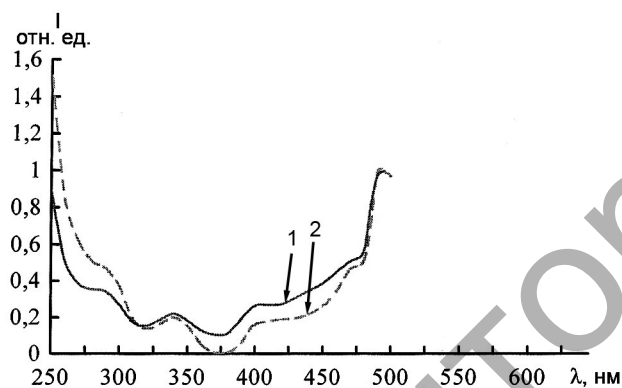


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции родамина незамещенного (1) и этилового эфира незамещенного родамина 4С (2) в кристалле K_2SO_4

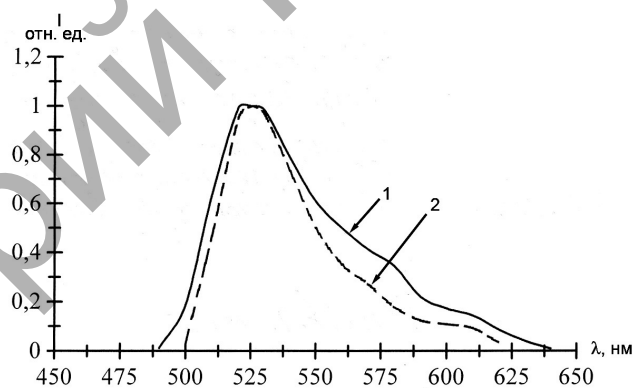


Рис. 7. Спектры люминесценции родамина незамещенного и этилового эфира незамещенного родамина 4С в кристалле K_2SO_4 : 1 — родамин незамещенный; 2 — этиловый эфир незамещенного родамина 4С

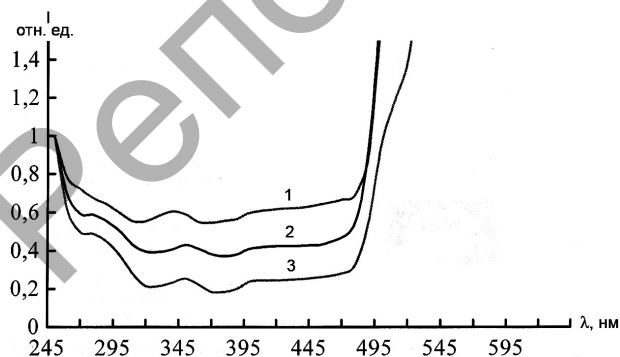


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции родамина 6Ж хлорид, родамина 6Ж ацетат и родамина 6Ж изобутират в кристалле K_2SO_4 : 1 — родамин 6Ж хлорид; 2 — родамин 6Ж изобутират; 3 — родамин 6Ж ацетат

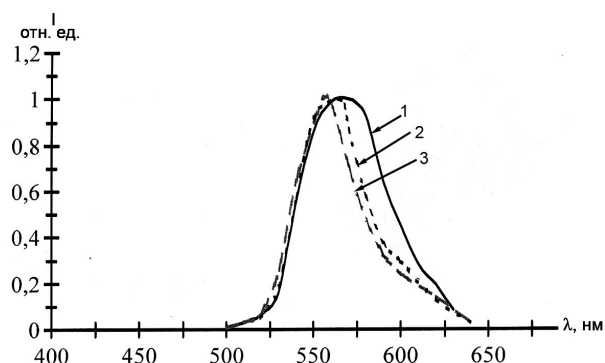


Рис. 9. Спектры люминесценции родамина 6Ж хлорид, родамина 6Ж ацетат и родамина 6Ж изобутират в кристалле K_2SO_4 : 1 — родамин 6Ж хлорид; 2 — родамин 6Ж ацетат; 3 — родамин 6Ж изобутират

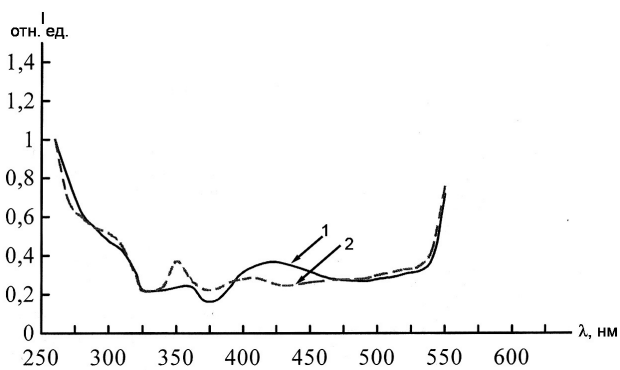


Рис. 10. Спектры возбуждения люминесценции роданина С хлорид и роданина 4С перхлорат в кристалле K_2SO_4 : 1 — роданин С хлорид; 2 — роданин 4С перхлорат

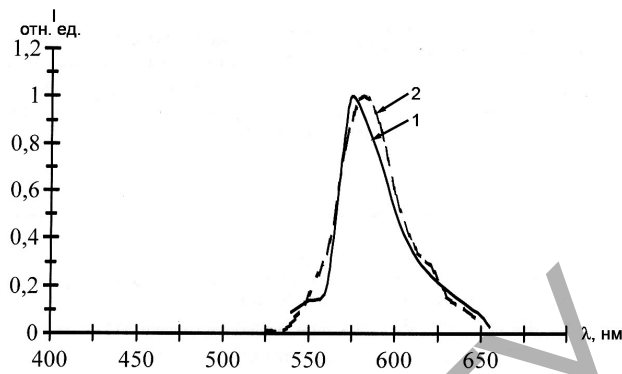


Рис. 11. Спектры люминесценции роданина С хлорид, роданина 4С перхлорат в кристалле K_2SO_4 : 1 — роданин С хлорид; 2 — роданин 4С перхлорат

В состав большинства красителей входит в качестве основного структурного элемента бензольное кольцо, которое может сочетаться с другими шестичленными кольцами — пиридиновым, азиновым, оксазиновым и др. Соединение циклических структур между собой осуществляется либо с помощью некоторого центрального атома (например, С, N), либо с помощью так называемых двойных сопряженных связей, т.е. связей $C=C$, разделенных простой связью $C-C$, т.е. $=C-C=$. Очень важная роль в структуре молекулы любого красителя принадлежит концевым группам NH_2 , $N(CH_3)_2$, которые обычно называют ауксохромами, т.е. усиливающими цвет исходного, как правило, слабо окрашенного соединения, называемого в литературе хромогеном. Наличие ауксохромных групп в красителе способствует приобретению молекулой заряда и увеличению дипольного момента, ответственного за поглощение света молекулой красителя. Геометрическая конфигурация атомов в молекуле дает ее скелет, который у всех молекул красителей является плоским.

Строение электронных оболочек сложных молекул, к которым следует отнести молекулы красителей, подробно рассмотрено, например, в [6, 7]. Не останавливаясь на деталях, отметим лишь некоторые особенности строения электронных оболочек молекул красителя. Известно, что химическая связь возникает в результате перекрытия орбит валентных электронов атомов, образующих молекулу. Наибольшее значение в образовании молекул имеют так называемые σ - и π -связи. Электронные облака σ локализованы у атомов, входящих в молекулу, и за счет их перекрытия возникает σ -связь, имеющая цилиндрическую симметрию относительно оси, соединяющей атомы.

Типичным примером σ -связи является одиночная связь атомов углерода $C-C$ или связь атомов $C-N$, $N-N$. Электронные облака σ -связи молекул красителя находятся в плоскости скелета молекулы, а σ -электроны, как правило, не участвуют в процессах поглощения излучения молекулами красителя. Возможны электронные переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (σ^* — возбужденное состояние), однако такие полосы поглощения расположены в коротковолновой области спектра (как правило, в вакуумном УФ-диапазоне). Связи π не обладают цилиндрической симметрией; облака π -электронов расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости скелета молекулы, и π -электроны не локализованы у атомов. Примером π -связи служит «вторая» связь в двойной связи $C=C$ или «двойные» связи в молекуле бензола C_6H_6 .

Наблюдаемые в ближней УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра полосы поглощения растворов красителей связаны с возбуждением и соответствующими переходами одного из двух спаренных π -электронов, находящихся на внешней молекулярной орбитали. Именно поэтому основное состояние молекулы красителя является синглетным (S_0), а наблюдаемый спектр поглощения красителя связан с переходами $S_0 \rightarrow S_n$, где S_n — возбужденные синглетные уровни. Наряду с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ (π^* — возбужденное состояние π -электрона) в этом же диапазоне длин волн наблюдаются полосы поглощения, связанные с возбуждением n -электронов, так называемые переходы $n \rightarrow n^*$. Однако интенсивность таких полос поглощения значительно меньше, чем для переходов $\pi \rightarrow \pi^*$.

Для возбуждения растворов красителей квантами света используются только переходы $\pi \rightarrow \pi^*$. Делокализация π -электронов позволяет использовать для приближенных расчетов энергетических уровней молекул красителя модель свободных электронов, находящихся в потенциальной яме. Такие расчеты, так же как и расчеты, основанные на методе валентных связей или молекулярных орбита-

лях, не позволяют точно определить уровни энергии, интенсивности полос поглощения или люминесценции молекул красителя из-за сложности их строения. Как правило, эти расчеты дают лишь качественную картину. Например, на основе модели свободных электронов можно показать, что для плоской вытянутой молекулы, имеющей сопряженные двойные связи, максимальная длина волны поглощаемого света $\lambda = (8mc/h)(L^2/N+1)$, где L — длина молекулы; N — число π -электронов. С увеличением L длина волны λ будет сдвигаться в длинноволновую область спектра, что экспериментально наблюдается при переходе от изобутиратов к хлоридам (рис. 8, 9) или от хлоридов к перхлоратам (рис. 10, 11). При нахождении на внешней молекулярной орбитали двух неспаренных π -электронов с суммарным спином, равным 1, возникают энергетически более высокие состояния. Система энергетических уровней в этом случае будет системой триплетных уровней (T_n), и в некоторых случаях может наблюдаться триплет-триплетное поглощение $T_1 \rightarrow T_n$. Правила отбора, существующие для молекул, запрещают интеркомбинационные переходы $S \leftrightarrow T$ с изменением спинового числа, однако из-за особенностей строения молекул такой запрет не является строгим.

Для сложных молекул, состоящих из многих атомов (именно такими являются молекулы красителей), колебательно-вращательные подуровни внутри каждого электронного состояния перекрываются, образуя сплошной континуум энергетических состояний.

Переходы между уширенными нижним и верхним электронными состояниями $E \leftrightarrow E^*$ дают спектры поглощения и люминесценции, которые при комнатных температурах представляют собой широкие (40...100 нм) бесструктурные полосы (рис. 6–11). Полоса поглощения или люминесценции является результатом наложения распределения вероятности перехода $E \leftrightarrow E^*$ и вероятности распределения молекул по уровням: E — для поглощения и E^* — для люминесценции.

Весь цикл возбуждения и релаксации молекул красителя в исходное состояние можно описать в рамках четырехуровневой схемы: возбуждение, соответствующее переходу $S_0 \rightarrow S_1$, безызлучательная релаксация на нижнее колебательное состояние уровня S_0 , оптический переход (люминесценция) $S_1 \rightarrow S_0$ и безызлучательная релаксация на нижнее колебательное состояние S_0 .

При выборе рабочей концентрации раствора органического красителя следует иметь в виду, что ее увеличение может приводить к концентрационному тушению люминесценции и образованию ассоциированных молекул, например, димеров. Спектр поглощения димеров сильно перекрывается со спектром поглощения мономерной формы, а его максимум сдвинут в более коротковолновую часть спектра. Квантовый выход люминесценции димеров практически равен нулю, и поэтому излучение накачки бесполезно расходуется на нагревание активной среды. Особенно заметно уменьшение квантового выхода из-за образования димеров родаминовых красителей в водных растворах. Так, для раствора родамина 6Ж изменение концентрации от $6,7 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л приводит к уменьшению квантового выхода с 1,00 до 0,17. В спиртовых растворах родаминов образование димеров становится значительным при концентрациях, больших $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Концентрационное тушение люминесценции начинает сказываться также при концентрациях более $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, поэтому в каждом конкретном случае для использования того или иного красителя и растворителя с концентрацией больше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л необходим анализ возможных эффектов уменьшения квантового выхода люминесценции.

Заключение

В настоящее время работы по внедрению органических красителей в неорганические твердые тела, особенно в оптически прозрачные полимеры или кристаллы, продолжаются. Это связано с тем, что лазерные элементы и устройства оптоэлектроники на растворах органических красителей непригодны для работы в космических условиях. Более чем за 30 лет развития лазерной техники в качестве активных лазерных сред было использовано несколько десятков полимеров и их композиций. Эти исследования выявили наиболее перспективные с практической точки зрения материалы. Было показано, что исходя из требований термической устойчивости, механической твердости, устойчивости к различным растворителям и оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, можно выделить 17 полимеров для использования в лазерах высокой мощности.

Однако к настоящему времени в качестве активных лазерных сред используются в основном 5–6 полимеров, среди которых выделяются ПММА, ПС, полиуретан, ПК, эпоксиполимеры и их модификации. Основным недостатком полимеров является их невысокая рабочая температура, поэтому по-

лучение окрашенных кристаллов неорганических веществ представляется нам весьма перспективным направлением.

References

1. *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The spectroscopic features of rodamin no substituted in monocrystals K_2SO_4 // The Materials of 5-th scientific Kazakhstan conference on physics of the solid body. (28–30 October, 1999) / KSU. — Karaganda, 1999. — P. 43–45.
2. *Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F.* The luminescence of monocrystals K_2SO_4 activated by rodamin no substituted // The Modern achievements physicists and fundamental physical formation: Materials of international science konf. // Vestnik of Al-Farabi KNU. Physical series. — Almaty, 1999. — № 6. — P. 44–45.
3. *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch.* About mechanism of the entering of rodamin dye staffs in crystal K_2SO_4 . The modern achievements physicists and fundamental physical formation. 2-nd Intern. science conf. (3–5 October, 2001): Report theses. — Almaty, 2001. — P. 48.
4. *Murashova Z.F., Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Eroshin D.V.* The spectroscopic features of crystals K_2SO_4 (β), activated by organic dye staff // Intern. conf. on luminescence, devoted to 110-years since birthday of the academician S.I.Vavilov. (17–19 October, 2001): Report theses. — M., 2001. — P. 247.
5. *Murashova Z.F.* About mechanism of the entering of the organic molecules of the rodamin row in monocrystals K_2SO_4 // Radiation physics: Reports of intern. science conf. (20–27 July, 2003), devoted to the memory of A.A.Alybakov, Corresponding Member of NAS KR. — Bishkek-Karakol: «ILIM» Publishers, 2003. — P. 47–48.
6. *Terenin A.N.* Photochemistry of dye staffs. — M.: Publishing house of SA USSR, 1947. — 546 p.
7. *Meyster T.G.* The Electronic spectrums of polyatomics molecules. — L.: LSU, 1969. — 384 p.

УДК.531.38

Увеличение объема при динамическом нагружении закаленных образцов сплава 110Г13Л

Volume increase of tempered samples of 110Г13Л alloy at dynamical loading

Рахимова У.А.

*Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск
(E-mail: u.rahimova@gmail.com)*

Мақала болат үлгілері динамикалық жүктелген кезде көлемі ұлғаятындығы байқалған. 110Г13Л маркалы болаттың шыныққан аустениттік үлгілерінің дәнекаралық шекараларының құрылымы зерттелген. Механикалық соғудың әсерінен массивті реакциялар болды. Сондай-ақ Fe–Mn жүйесінің қабықша үлгілерінде де механикалық-химиялық реакциялар жүруі мүмкін. Реакция өнімдері деформация мартенситі болады. Сонымен қатар квазикристалдық фазалар да болуы ықтимал. Аустениттің тор параметрлерін 3,62 Å-ге дейін арттыру және деформация мартенситінің тор параметрлерін сәйкесінше кеміту эффектілері соғу жүктемесі процесі кезінде квазикристалдық кластерлердің пайда болу болжамын растайды.

Work is devoted to the structure research of grain boundaries of a steel 110Г13Л. In the given steel the volume increase is revealed at dynamic loading the samples tempered on an austenite. Under the influence of mechanical blow in massive samples of system Fe–Mn can occur mechanochemical reactions. The same reactions also occur in film samples. Martensite deformations can be reaction products as well as quasicrystal phases. Effects of increase of an austenite lattice parameter to 3,62 Å and abnormal reduction of a lattice parameter martensite deformations confirm a hypothesis about origin quasicrystal clusters in the process of shock loading.

Сталь Гадфильда (110Г13Л) широко известна как самоупрочняющийся материал при ударном нагружении. Физико-химическая природа такого самоупрочнения до сих пор не раскрыта. Исследовали образцы стали 110Г13Л, полученные методом электродуговой плавки и подвергнутые отжигу при температуре 800–850 °С, перед закалкой на аустенит от 1150 °С. Состав сплава $Fe_{86}Mn_{12,8}C_{1,1}$ кон-