

2. Giniyatova S., Dauletbekova A., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskiy A., Akyzbekova A., Seitbayev A., Karipbayev Z. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO₂/Si track templates // Radiation Measurements. 2019. Vol. 125. P.52-56.
3. Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si(100) wafers and into nanopores in SiO₂/Si(100) structure // Thin Solid Films. 2005. Vol. 490. P.154-160.
4. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K., Streltsov E.A., Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si(100) wafers and into nanopores in Si/SiO₂ template // Journal of Material Science. 2007. Vol.42. P.9163–9169.
5. <https://www.medpulse.ru/encyclopedia/5052.html>

ӘОК 538.956; 538.958

КРИСТАЛҒА ЕНГІЗІЛГЕН БОЯҒЫШ МОЛЕКУЛАСЫНЫҢ СПЕКТРАЛДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТТІК СИПАТТАМАЛАРЫ

Тожихонова Жамила

jami180796@gmail.com

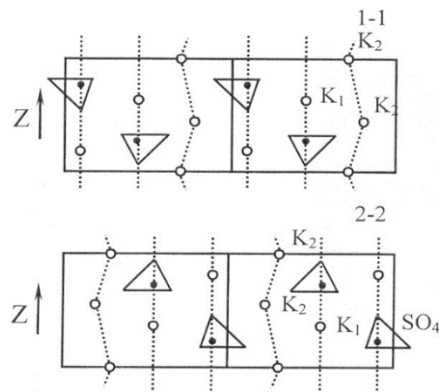
Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ «Техникалық физика» кафедрасының магистранты,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Жунусбеков А.М

Кіріспе

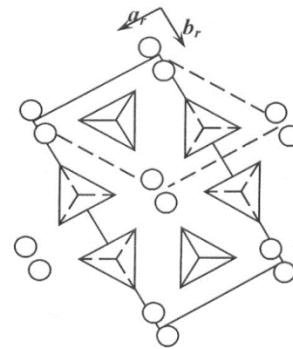
Соңғы жылдары кристалды өсіру немесе синтездеуде қолданылатын органикалық пен бейорганикалық компоненттер үйлескен қатты ерітінділерге қызығушылық артуда. Бұл ең алдымен оптоэлектроника мен лазерлік техника қажеттіліктерімен байланысты.

Зерттеу объектілері

K_2SO_4 типті құрылымы бар қосылыстардың жалпы саны 130-дан асады, ал күтілетін саны - 2000. K_2SO_4 элементар ұяшығында төрт формула бірлігі бар. Элементар ұяшықтың өлшемдері келесідей: $a = 0.5731$ нм; $b = 1,08$ нм; $c = 0.7424$ нм. “С” осі - псевдогексогональді симметрия осі болып табылады. Калий сульфаты кристалдарындағы SO_4^{2-} - тобы центрде күкірт ионымен және шыңдарда оттегі иондарымен қатаң тетраэдр түзеді. Егер ұяшықтың центрін координаталар басы деп қарастырсақ, онда SO_4 тетраэдрінен күкірт пен калий иондары және екі оттегі екі параллель шағылысу жазықтығында $(100)_{1/4}$ және $(100)_{-1/4}$ орналасады. Жазықтықтар арасындағы қашықтық $a/2$. SO_4 тетраэдрінде S-O ара қашықтық 0,15 нм құрайды. K^+ иондары екі эквивалентті емес K_1 және K_2 күйлерінде калий сульфаты кристалында орналасады, олар өз орталарында ерекшеленеді. Калий сульфатының кристалдары үш компонент түрінде қайталанған ұқсастықтың басымдығына ие, олардың өзара сiңісуi қарапайым гексагональді призмалар түрінде бақыланатын форманы тудырады. $\beta - K_2SO_4$ кеңістіктік симметрия тобы $D_{2h}^{16} - P_{mcn}$ бар ромбылық (псевдогекагональды) торға ие. $\beta - K_2SO_4$ құрылымының схемалық көрінісі 1 суретте көрсетілген. Суреттегі Z бағыты псевдогекагональды симметрия осі «с» бағытына сәйкес келеді. Суретте екі іргелес жазықтықта K_1 , K_2 және T-топтарының (SO_4) атомдарының орналасуы көрсетілген. T-топтардың реттілігін 2-суреттен көруге болады. Әр T-топтың бір шыңы $\pm Z$ бойымен бағытталған, ал SO_4 тетраэдрдің қалған үш шыңы $Z = 0.20$ бір жазықтықта жатыр (00Z); 0,70; 0,30; 0,80 суретте таңдалған координаталар бойынша



1-сурет. $\beta - K_2SO_4$ құрылымының схемалық көрінісі. Екі іргелес жазықтықта K_1, K_2 және T-топтарының (SO_4) атомдарының орналасуы



2-сурет. $\beta - K_2SO_4$ кристалының құрылымы

(001) жазықтықтағы T топтарының негіздерінің бағыты катиондық полиэдрлардың әр қабатында бірдей және іргелес қабаттарда қарама-қарсы. Әр қабаттың бір тетраэдрінің жоғарғы жағы + Z бойымен, ал екіншісі - Z бойымен бағытталады, сондықтан ұяшықта Z және -Z-ге қайтарымды T-топтарының жалпы саны бірдей болады. $\beta - K_2SO_4$ үшін тетраэдрлік топтардың центрлері $(0,25 \pm 0,02)c$ және $(0,75 \pm 0,02)c$ күйінде болады. Сол тетраэдрдің жақын іргелестердің ішінде ($Z = 0,77$) екеуі «жоғары қарай», төртеуі - төмен, ал басқа жоғарыдан төменге қараған тетраэдр ($Z = 0,23$), төрт іргелес жоғарыға, екеуі - төменге қарай бағытталады. Қарастырылып отырған T-тобының іргелестері де Z-қа қарама-қарсы бағытталған. Тек қарастырылып жатқан тетраэдрден $\pm Z$ қашықтықта орналасқан үшінші көршілер Z-дің барлық бағандарында бірдей орналасқан. Z-тетраэдрінің осындай кешенді орналасуы $I_1; I_2; I_3$ өзара әрекеттесуі арасындағы бәсекелестікті көрсетеді $\beta - K_2SO_4$ бастапқы жоғары температуралық фазасында, температура төмендегенде T-топтарының бағытын өзгерту $\beta - K_2SO_4$ фазасын құрайды.

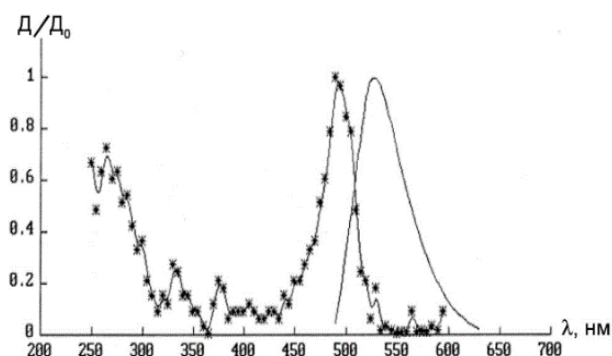
Кристалдарды алу және тәжірибенің әдістемесі

Кристалдар біздің жұмысымызда сипатталған әдіспен сулы ерітінділерден өсірілді [2]. Келесі бояғыштар қолданылды: родамин 6Ж хлориді, родамин 6Ж ацетат. Бастапқы сұйықтықтағы бояғыштардың концентрациясы $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л болды. Бұл бояғыштар - тұз тәрізді қосылыстар. Бояғыштың көпатомды молекуласы оң молекулалық ион болып табылады.

Стационарлық, яғни уақыт өтуімен өзгермейтін кристалдың өсу формасы өсу аумағы жазықтық екенін көрсетеді. Өсірілген кристалдар айқын жазық қырларға ие, демек, кристалдың өсуі атомдық тегіс беттерді қабаттап өсіру арқылы жүзеге асырылады. Олардың көпшілігіне {010} бетіне стандартты әсер ететін калий сульфаты кристалдарының көрінісі тән. Өсіру кезінде кристалдар ерітіндіде {010} беті үстіңгі жағында орналасты. Бояғыштардың кристалл бетіне әсері таза калий сульфатының кристалдарында дамымаған {010} беті таза калий сульфатының кристалдарында басым болатын {021} бетінен үлкенірек болатындығында көрінеді. Кюри-Вольф ережесіне сәйкес кристалл бетіндегі ең дамығаны ең төмен жылдамдықпен өсетін қыр болып табылады. {010} бетінің өсуі бояғыштардың бұл беттің өсу жылдамдығын баяулататынын көрсетеді. Кристалдар мөлдір және шамалы қызғылт түске ие.

Өсіру процесінде кристалға енген бояғыштың концентрациясын анықтау үшін бояғыштың әртүрлі концентрациялары үшін родаминнің сулы ерітінділерінің жұтылу спектрін өлшедік. Ерітінділер бастапқы сұйықтықты кезенді сұйылту арқылы дайындалды. Бояғыш концентрациясы $5 \cdot 10^{-5}$ - $9,75 \cdot 10^{-8}$ моль/л диапазонында ерітінділер зерттелді. Барлық зерттелген ерітінділерде жұтылу максимумы $\lambda = 490$ нм толқын ұзындығында, люминесценция максимумы $\lambda = 525$ нм толқын ұзындығында байқалады. Әрі қарай,

құрамында алмастырылмаған родамин бар ерітілген кристалдардың жұтылу және люминесценция спектрлері өлшенді. Өсірілген кристалдар қаныққан ерітінді болатындай ерітілді. Ол үшін кристалдың салмағы және еріген судың сәйкес мөлшері анықталды. Ерітілген кристалдардың жұтылу және люминесценция спектрлері 3 суретте көрсетілген. Максимум күйі және орналасуы бойынша спектрлер бояғыштың сулы ерітінділерінің спектрлерімен сәйкес келеді. Бұл факт калий сульфатының монокристалдарын активтендіру кезінде бояғыш молекулаларындағы қайтымсыз процестер болмайды деп айтуға мүмкіндік береді .



3-сурет Алмастырылмаған родаминмен активтендірілген ерітіл кристалдардың жұту және люминесценция спектрлері

Экспериментте анықталған кристаллдағы родаминнің концентрациясы $C = 0,95 \cdot 10^{-7}$ моль/л тең. Белгісіз C_x концентрациясын анықтау үшін C_1 және C_2 концентрациялары бар екі ерітінді дайындалады, осылайша оптикалық тығыздығы $D_1 < D_x$, ал $D_2 < D_x$ болады. Зерттелетін ерітіндінің белгісіз концентрациясы мына формула бойынша есептеледі

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

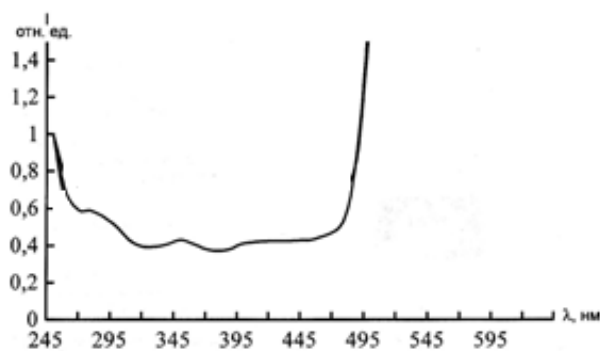
Біз $C_1 = 9,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л және $C_2 = 1,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л концентрациялары бар екі шектеуші ерітіндіні тандап алдық , оптикалық тығыздықтар сәйкесінше $D_1 = 0,06$ және $D_2 = 0,1$ тең.

Эксперименталды деректерден ерітілген кристалдардың оптикалық тығыздығы $D_x = 0,071$ тең. Осылайша, кристаллға енген бояғыштың концентрациясы бастапқы ерітіндіге қарағанда үш есе аз деп қорытынды жасауға болады.

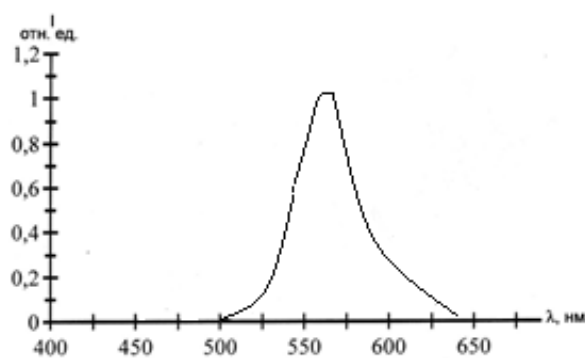
Нәтижелер және оларды талқылау

4,5-суретте родамин бж молекулалары бар калий сульфаты кристалдарының люминесценция спектрлері мен қозу спектрлері көрсетілген. Люминесценция спектрлері жеке құрылымсыз жолақтардан тұрады, олардың пішіні мен орналасуы сулы ерітінділердің люминесценциялық спектрімен сәйкес келеді және мономерлердің люминесценция спектріне сәйкес келеді.

Кристалдар өсірілген бастапқы ерітінділердегі бояғыштардың концентрациясы сәйкесінше, $4 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ және $3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л тең. Сулы ерітінділер мен кристалдардағы бояғыштарды жұтылу (қозу) спектрлерінің сәйкес келуі бояғыштардың молекулалары матрицамен химиялық байланыс жасамайды деп болжауға мүмкіндік береді . Люминесценция спектрлері жеке жолақтармен көрсетілген және сулы ерітінділердегі мономерлер спектрімен сәйкес келеді.



4-сурет. K_2SO_4 кристаллындағы родамин БЖ молекулаларының қозу спектрлері.



5-сурет. K_2SO_4 кристаллындағы родамин БЖ молекулаларының люминесценция спектрлері

Көптеген бояғыштардың құрамына бензол сақинасы негізгі құрылымдық элемент ретінде кіреді, ол басқа алты түрлі сақиналармен — пиридин, азин, оксазин және т. б. үйлесе алады. Циклдық құрылымдардың өзара қосылуы кейбір орталық атомның көмегімен (мысалы, С, N), немесе қос түйіндес байланыстардың көмегімен жүзеге асырылады, яғни С–С қарапайым байланысымен бөлінген С=C, яғни =C–C= байланыстары. Кез келген бояғыш молекуласының құрылымындағы өте маңызды рөл NH_2 , $N(CH_3)_2$ соңғы топтарға жатады, олар ауксохромдар деп аталады, яғни бастапқының түсін күшейтеді, әдетте, хромоген деп аталатын әлсіз боялған қосылыс. Бояғыштағы ауксохромды топтардың болуы зарядтың молекуласын бояғыш молекуласының жарықты жұтылуына жауап беретін диполь моменттің ұлғаюына ықпал етеді. Молекуладағы атомдардың геометриялық конфигурациясы оның қаңқасын береді, ол бояғыштардың барлық молекулалары тегіс болып табылады.

Бояғыштардың молекулаларын жатқызуға болатын молекулалардың электрондық қабығының құрылысы [3,4] толық қарастырылған. Бояғыш молекулаларының электрондық қабығы құрылысының ерекшеліктерін атап өтейік. Молекула құратын атомдардың валентті электрондардың орбитасын қабаттасқанда химиялық байланыс пайда болады. σ және π -байланыстары молекула түзілуінде басты мәнге ие. Молекулаға енетін атомдарда σ электрондық бұлттарда локализацияланған және олардың қабаттасуына байланысты атомдарды жалғайтын осіне қатысты цилиндрлік симметриясы бар σ байланыс пайда болады. σ -байланысының қарапайым мысалы ретінде С-С көміртегі атомдарының жалғыз байланысы немесе С-Н, N-Н атомдарының байланысын жатқызамыз. Бояғыш молекулаларының σ -байланысының электронды бұлттары молекула қаңқасының жазықтығында орналасады, ал σ -электрондар бояғыш молекулалары арқылы сәулелену процестеріне қатыспайды. $\sigma - \sigma^*$ электронды өтулер (σ^* қозған күй) болады, алайда мұндай жұтылу жолақтары спектрдің қысқа толқынды аймағында орналасады (әдетте вакуумдық УК-диапазонда). π -байланыстары цилиндрлік симметрияға ие емес; π -электрондардың бұлттары молекула қаңқасының жазықтығына перпендикуляр жазықтықта орналасқан, ал π -электрондар атомдарда локализацияланбаған. π -байланысына мысалға С = С қосарланған байланысының «екінші» байланысы немесе C_6H_6 бензол молекуласындағы «қосарланған» байланыс қызмет етеді.

Жақын УК -, көрінетін және жақын ИК-спектрінің аймағында байқалатын бояғыштар ерітінділерін жұтылу жолақтары сыртқы молекулалық орбитада орналасқан екі қосарланған π -электрондардың бірінің қозуымен және тиісті ауысумен байланысты. Сондықтан бояғыш молекуласының негізгі жағдайы синглет (S_0) болып табылады, ал бояғыштың жұтылу спектрі $S_0 \rightarrow S_n$ ауысуымен байланысты, мұндағы S_n — қозған синглет деңгейлері. $\pi - \pi^*$ өтулерімен қатар (π^* - π электронның қозған күйі) толқын ұзындығының сол диапазонында $n - n^*$ деп аталатын өтулермен байланысты жұтылу жолақтары байқалады. Алайда, $\pi - \pi^*$ өтулеріне қарағанда мұндай жұтылу жолақтарының интенсивтілігі азырақ.

Бояғыш ерітінділерін жарық кванттарымен қоздыру үшін тек $\pi - \pi^*$ өтулер қолданылады. π электрондардың делокализациясы потенциал шұңқырда орналасқан бос электрондардың моделін бояғыш молекулаларының энергетикалық деңгейлерін жуықтап есептеу үшін пайдалануға мүмкіндік береді. Мұндай есептеулер, сондай-ақ валенттік байланыстар әдісіне немесе молекулалық орбиталдарға негізделген есептер де энергия деңгейін, жұтылу жолақтарының интенсивтілігін немесе бояғыш молекулаларының құрылымының күрделілігіне байланысты люминесценциясын дәл анықтауға мүмкіндік бермейді. Әдетте, бұл есептеулер тек сапалы көрініс береді. Мысалы, еркін электрондар моделінің негізінде қосарланған байланыстары бар тегіс созылған молекула үшін жұтылатын жарық толқынының максималды ұзындығы $\lambda = (8mc/h)(L^2/N + 1)$, мұндағы L - молекуланың ұзындығы; N - π -электрондардың саны. L ұлғаюымен толқын ұзындығы λ спектрдің ұзын толқынды аймағына жылжиды. Жалпы спині 1-ге тең болатын буланбаған екі π -электрон сыртқы молекулалық орбитальда орналасқанда, энергетикалық тұрғыдан жоғары күйлер пайда болады. Бұл жағдайда энергетикалық деңгейлер жүйесі триплет деңгейлерінің (T_n) жүйесі болады және кейбір жағдайларда триплет-триплеттік жұтылуы $T_1 \rightarrow T_n$ болуы мүмкін. Молекулаларға арналған таңдау ережелері спин санының өзгеруімен $S \leftrightarrow T$ интеркомбинациялық ауысуына тыйым салады, бірақ молекулалардың құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты бұл тыйым қатаң емес. Көптеген атомдардан тұратын күрделі молекулалар (мысалы, бояғыш молекулалар) үшін әр электронды күйдің ішіндегі тербелмелі-айналмалы деңгейшелер өзара қабаттасып, энергия күйлерінің үздіксіз жалғасын құрайды.

Кеңейтілген төменгі және жоғарғы электронды күйлер арасындағы $E \leftrightarrow E^*$ өтулер бөлме температурасында кең (40 ... 100 нм) құрылымсыз жолақтар болатын жұтылу және люминесценция спектрлерін береді. Жұтылу немесе люминесценция жолағы $E \leftrightarrow E^*$ өту ықтималдығын және молекулалардың деңгейлер бойынша таралу ықтималдығын үлестіру нәтижесі болып табылады: E — жұтылу үшін және E^* — люминесценция үшін.

Бояғыш молекулаларының қозу және релаксациясының барлық циклін бастапқы күйге төрт деңгейлі схемамен сипаттауға болады: $S_0 \rightarrow S_1$ өтуіне сәйкес қозу, S_0 деңгейінің төменгі тербелмелі күйінде сәулеленбейтін релаксация, $S_1 \rightarrow S_0$ оптикалық ауысу (люминесценция) және S_0 төменгі тербелмелі күйінде сәулеленбейтін релаксация.

Органикалық бояғыш ерітіндісінің жұмыс концентрациясын таңдау кезінде оның ұлғаюы люминесценцияны концентрациялық сөндіруге және ассоциацияланған молекулалардың, мысалы, димерлердің пайда болуына әкелуі мүмкін екенін ескеру қажет. Димерлердің жұтылу спектрі мономерлік форманың жұтылу спектрімен сәйкес келеді, ал оның максимум спектрі қысқа толқынды бөлігіне жылжиды. Димерлердің кванттық шығуы нөлге тең, сондықтан сорғыштың сәулеленуі белсенді ортаның қызуына пайдасыз жұмсалады. Су ерітінділерінде родаминді бояғыштардың димерлерінің пайда болуына байланысты кванттық шығудың азаюы байқалады. Мысалы, родамин 6Ж ерітіндісі үшін концентрациясы $6,7 \cdot 10^{-6}$ -ден $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль / л-ге дейін кванттық шығудың 1,00-ден 0,17-ге дейін азаюына әкеледі. Родаминдердің спирттік ерітінділерінде димерлердің түзілуі $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л-дан жоғары концентрацияларда маңызды болады.

Люминесценцияның концентрациялық сөндіруі $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрациясынан көп болғанда әсер ете бастайды, сондықтан әрбір әрбір жағдайда $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л артық концентрациясы бар бояғыш пен еріткішті пайдалану үшін люминесценцияның кванттық шығуын азайту әсерлерін талдау қажет.

Қорытынды

Қазіргі уақытта органикалық бояғыштарды бейорганикалық қатты денелерге, әсіресе оптикалық мөлдір полимерлерге немесе кристалдарға енгізу жұмыстары жалғасуда. Бұл органикалық бояғыштардың ерітінділеріне негізделген оптоэлектроника элементтері мен құрылғыларының ғарыш жағдайында жұмыс істеуге жарамсыздығына байланысты. Лазерлік техниканың дамуында 30 жылдан астам уақыт бойы белсенді лазерлік орта ретінде бірнеше ондаған полимерлер мен олардың композициялары қолданылды. Бұл зерттеулер практикалық тұрғыдан ең перспективті материалдарды анықтады. Жылу тұрақтылығы,

механикалық қаттылық, әртүрлі еріткіштерге төзімділік және кең толқын диапазонындағы оптикалық мөлдірлік талаптары негізінде 17 полимерді жоғары қуатты лазерлерде пайдалану үшін бөліп көрсетілді.

Алайда қазіргі уақытта белсенді лазерлік орта ретінде негізінен 5-6 полимерлер пайдаланылады, олардың арасында ПММА, ПС, полиуретан, ПК, эпоксиполимерлер және олардың модификациялары бар. Полимерлердің басты кемшілігі - олардың жұмыс температурасы төмен, сондықтан бейорганикалық заттардың боялған кристалдарын алу бізге өте тиімді бағыт болып табылады.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Baktybekov K.S., Laurinas V.Ch., Murashova Z.F. The luminescence of monocrystals K_2SO_4 activated by rodamin no substi-tuted // 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.
2. 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.
3. Terenin A.N. Photochemistry of dye staffs. — M.: Publishing house of SA USSR, 1947. 546 p.
4. Meyster T.G. The Electronic spectrums of polyatomics molecules. — L.: LSU, 1969. — 384 p.

УДК 538.915

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРИМЕРЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ.

¹Юсупбекова Б.Н., ¹Әлібай Т.Т., ¹Жанылысов К.Б., ²Тулебаева Н., ²Досполов А. ²Әділ Б.
Bagila7@mail.ru, temirulanalibay@gmail.com

¹Докторант кафедры Техническая физика, Физико технического факультета
ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

²Магистрант кафедры Техническая физика, Физико технического факультета
ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель - Нурахметов Т. Н.

Введение

В последние года применение термолюминесцентных дозиметрических материалов (ТЛД) в радиационной диагностике, экологии неуклонно растет. Это в свою очередь способствует развитию физики и химии термолюминесцентных материалов. На сегодняшний день метод ТЛД является одним из основных методов в радиационной медицине, томографии и др. [1]. Методы приготовления дозиметрических материалов должны быть технологически простым, с низкой себестоимостью работ и затрат по сравнению другими методами. Но в тоже время должен соответствовать высоким требованиям по чувствительности. Выбираемый метод приготовления критически важен поскольку позволяет контролировать конечные свойства материала [2]. В технологии изготовления встречаются следующие методы приготовления дозиметрических материалов: метод осаждения, испарения, Чохральского, зонной плавки, осаждения из растворов (поточный метод), рекристаллизации, пиролиз, золь -гель и т.д.

Объекты исследования и методика эксперимента.

Дозиметрические материалы на основе щелочных металлов с примесью трехвалентных редкоземельных ионов (RE^{3+}) вызывают особый интерес. Сульфат натрия Na_2SO_4 (тенардит) долгое время является предметом различных применений. На сегодняшний день известно небольшое количество работ по исследованию люминесцентных