

Е. С. ВОРОПАЙ, С. М. ГОРБАЧЕВ, О. Н. БИЛАН,
И. Н. КОЗЛОВ, Н. Г. ЧЕРЕНДА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ С ИНДИЕМ И МЕДЬЮ

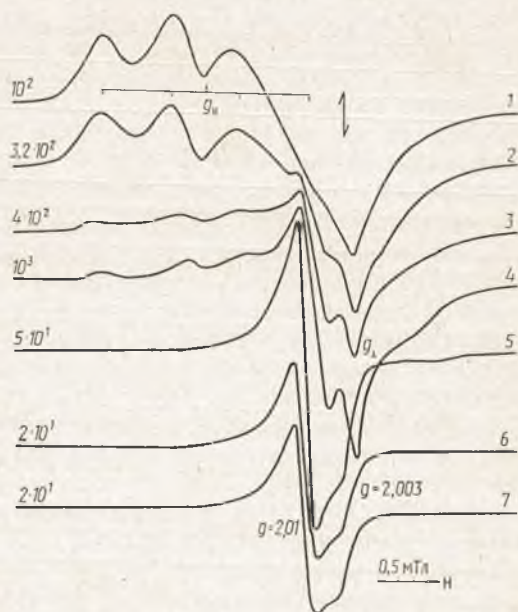
Введение добавок в стеклообразные системы приводит к изменению их спектральных характеристик [1, 2]. Достаточно подробно исследованы стеклообразные системы, активированные редкоземельными ионами [3], ионами серебра, марганца, железа [4]. Имеются данные о люминесцентных характеристиках ионов индия [5—7], однако в литературе нет сведений об одновременном влиянии индия и меди на спектральные свойства силикатных стекол.

Нами исследовались стекла химического состава $65\text{SiO}_2 \cdot 22\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{CaO}$ (вес. %), активированные индием концентрациями 0; 0,5; 1 и 2 (вес. %). Образцы содержали около 10^{-2} вес. % меди. Стекла синтезировались в нормальных, восстановительных и окислительных условиях. Измерение спектров люминесценции проводилось на спектрофлуорометре Fluorolog. Для облучения образцов использовалась γ -установка УГУ-400 с кобальтовым зарядом. Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществлялось на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона при 300 К.

Спектры люминесценции образцов, синтезированных в нормальных и восстановительных условиях, имеют одинаковый характер, а с введением индия и при радиоактивном облучении происходят идентичные изменения. С увеличением содержания индия наблюдается перераспределение интенсивностей полос 420—480 нм (возбуждение при 380 нм) и 770 нм (370 нм) в сторону уменьшения последней и, наоборот, — в сторону ее увеличения в результате γ -облучения образцов (по сравнению с необлученными). Кроме того, в стеклах, содержащих индий, подверженных облучению, появляется новая полоса люминесценции 600 нм (возбуждение 360 и 520 нм), интенсивность которой зависит от концентрации индия.

В спектрах стекол, синтезированных в окислительных условиях, отсутствует полоса 770 нм, однако полоса 600 нм наблюдается уже и для необлученных образцов с индием. Воздействие γ -радиации значительно увеличивает ее интенсивность.

С целью определения природы центров, обуславливающих люминесцентные характеристики стекол, дополнительно были проведены измерения спектров ЭПР. В необлученных образцах не наблюдались сигналов парамагнитного поглощения. Спектры ЭПР образ-



Спектры ЭПР силикатных стекол:

1—4 — нормальные условия синтеза; 5—7 — окислительные условия синтеза; 1, 5 — без индия; 2, 6 — 0,5 вес. % индия; 3, 7 — 1,0 вес. % индия; 4 — 2,0 вес. % индия

цов, облученных γ -радиацией при 300 К дозой 10^6 рад, представлены на рисунке. Для образцов, синтезированных в нормальных и восстановительных условиях, спектры аналогичны и представляют собой суперпозицию сигналов от нескольких типов центров. Для всех образцов независимо от условий их приготовления имеют место две слабо разрешенные линии с $g=2,01$ и $g=2,003$. При окислительных условиях наблюдаются только две эти линии. Они характерны для простых щелочно-силикатных систем и имеют хорошо разрешенную структуру лишь в спектрах малощелочных калиево-силикатных стекол. Радиационными центрами, обуславливающими эти сигналы, являются радикалы ROSiO_3^{2-} и SiO_4^{3-} (линии с $g=2,01$ и $g=2,003$ соответственно) [8]. В спектрах стекол, синтезированных в нормальных условиях, кроме сигналов от указанных центров в спектре присутствуют линии от ион-радикала Cu^{2+} , имеющего электронную конфигурацию $3d^9$ [9]. Естественная смесь изотопов меди содержит 69 % ^{63}Cu ($I=3/2$) и 31 % ^{65}Cu ($I=3/2$) с незначительно отличающимися значениями магнитных моментов [9]. В результате наблюдается только сверхтонкая структура ядер меди, причем константа сверхтонкого расщепления из-за малости ее величины в спектре не разрешается. Спектр зарегистрированных ион-радикалов Cu^{2+} имеет следующие параметры: $g_{\perp}=2,002$, $g_{\parallel}=2,031$ и $A_{\parallel}=22$ Гс.

Введение индия в состав стекол, синтезированных в нормальных и восстановительных условиях, приводит к существенному уменьшению интенсивности сигналов ион-радикалов Cu^{2+} и падению интенсивности сигналов радиационных центров SiO_4^{3-} и ROSiO_3^{2-} . Для образцов, синтезированных в окислительных условиях, зависимость интенсивности указанных центров от концентрации индия не проявляется, причем и спектр ион-радикалов Cu^{2+} для этих образцов не наблюдается.

Сопоставляя полученные экспериментальные результаты по спектрам люминесценции и ЭПР, можно сделать определенные выводы о взаимодействии в сетке стекла поливалентных ионов меди, введенных ионов индия и исходных собственных дефектов матрицы стекла. Мы считаем, что наблюдаемая длинноволновая люминесценция (770 нм) обусловлена медью, находящейся в атомарном состоянии (Cu^0), в то время как коротковолновое свечение (420—480 нм) связано с ионами одновалентной меди. В дополнительно синтезированных в жестких восстановительных условиях натриево-силикатных стеклах, активированных медью, наблюдались те же, но более интенсивные коротковолновые полосы люминесценции и слабое свечение 770 нм. В образцах, синтезированных в окислительных условиях, проявлялось только коротковолновое свечение.

Введение индия в состав кальциево-силикатных стекол, синтезированных в нормальных и восстановительных условиях, сдвигает соотношение между концентрациями ионов Cu^0 и Cu^+ при прочих равных условиях в сторону увеличения последней, что и проявляется в спектрах люминесценции при перекачке интенсивности длинноволнового свечения в коротковолновое. При γ -облучении происходит, с одной стороны, образование центров Cu^0 за счет уменьшения числа ионов Cu^+ , а с другой, — преобразование центров квазиатомарного состояния меди, расположенных вблизи нерегулярных кислородных узлов вида $—\text{O}—\text{O}—$, в центры двухвалентной меди за счет радиохимического процесса переключения связей [10]. При этом будет наблюдаться уменьшение числа радиационных центров вида SiO_4^{3-} и ROSiO_3^{2-} . Одновременно в радиационных процессах участвуют ионы In^+ , преобразующиеся в центры In^{2+} , обуславливающие люминесценцию 600 нм [7]. Центры In^{2+} образуются непосредственно и в случае окислительных условий синтеза.

Ионы одновалентной меди, по-видимому, не принимают участия в образовании центров Cu^{2+} . Действительно, в случае окислительных условий синтеза центры Cu^{2+} в спектрах ЭПР не регистрируются, хотя присутствие в стеклах одновалентных ионов меди подтверждается наличием ко-

ротковолновой люминесценции. Характерно, что ионы индия оказываются более конкурентноспособными по отношению к ионам одновалентной меди в радиационных процессах образования центров квазиатомарного состояния Cu^0 . Действительно, в спектрах люминесценции γ -облученных образцов с большим содержанием индия, синтезированных в окислительных условиях, регистрируется слабое свечение при 770 нм, в то время как в образцах без индия оно вовсе не проявляется. Одновременно существенно возрастает количество ионов In^{2+} , ответственных за люминесценцию в области 600 нм.

Полученные данные показывают, что путем введения добавок определенного вида в сочетании с окислительно-восстановительными условиями синтеза и радиационным воздействием можно существенным образом влиять в нужном направлении на спектральные свойства стеклообразных систем.

Список литературы

1. Бюргановская Г. В., Варгин В. В., Леко Н. А., Орлов Н. Ф. Действие излучений на неорганические стекла.— М., 1968.
2. Griscom D. L. // J. Non-Cryst. Sol.— 1980.— V. 40.— P. 211.
3. Алексеев Н. Е., Гапонцев В. П., Жаботинский М. Е. и др. Лазерные фосфатные стекла.— М., 1980.
4. Бреховских С. М., Викторова Ю. Н., Ланда Л. М. Радиационные эффекты в стеклах.— М., 1982.
5. Белый М. У., Охрименко Б. А., Яблочков С. М. // Укр. физ. ж.— 1981.— Т. 6.— № 11.— С. 1789.
6. Белый М. У., Зеленский С. Е., Охрименко Б. А., Яблочков С. М. // Укр. физ. ж.— 1982.— Т. 27.— № 7.— С. 1002.
7. Белый М. У., Зеленский С. Е., Охрименко Б. А., Яблочков С. М. // ЖПС.— 1984.— Т. 41.— № 4.— С. 583.
8. Cherenda N. G., Shendrik A. V., Yudin D. M. // Phys. Stat. Solid. (b).— 1975.— V. 69.— № 2.— P. 687.
9. Marquardt C. L. // Appl. Phys. Lett.— 1976.— V. 78.— P. 209.
10. Cherenda N. G., Yudin D. M. // Phys. Stat. Sol. (b).— 1976.— V. 77.— № 1.— P. K27.

Поступила в редакцию 15.02.85.

УДК 58.03

В. И. ЗУБКО, В. П. ХРАПОВИЦКИЙ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

Растительные ткани, как и другие биологические объекты, представляют собой гетерогенные системы. Физико-химические процессы структурообразования в таких системах сопровождаются различного рода электрофизическими явлениями, которые могут играть существенную роль при формировании в них того или иного функционального состояния. Поэтому комплексное изучение отдельных электрофизических свойств создает предпосылки для получения достаточно адекватной информации о физиологическом состоянии системы в целом [1—3].

Одними из основных электрофизических параметров, используемых для характеристики широкого класса объектов, являются диэлектрическая проницаемость (ϵ), удельная электропроводность (σ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$). Эти параметры обусловлены наличием в гетерогенных системах, в том числе системах биологического происхождения, свободных и связанных зарядов. При изменении физико-химического состояния объекта некоторые связанные заряды могут стать свободными, тогда как свободные заряды — связанными. О перераспределении свободных и связанных зарядов можно судить по изменению диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности исследуемого объекта [4, 5].

Для изучения электрофизических свойств биологических объектов, обладающих большими диэлектрическими потерями, можно использо-