

6. Galihanov M. F., Borisova A. N., Krynitskaja A. Ju. Aktivnaja upakovka dlja hlebobulochnyh izdelij // Hranenie i pererabotka sel'hozsy'r'ja. 2006. № 5. S. 59–63.

7. Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij I. Ju., Tazenkov B. A., Chistjakova O. V. O prirode elektretnogo sostojanija v kompozitnyh plenkah polietilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO₂ // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2009. № 95. S. 63–77.

8. Gorohovatskij Ju. A., Burda V. V., Karulina E. A., Karulina O. A. Perspektivnyj upakovochnyj material na osnove kompozitnyh polimernyh plенок s binarnym napolnitelem // Nauchnoe mnenie. 2013 (mart). № 3. S. 212–217.

9. Gorohovatskij Ju. A., Burda V. V., Karulina E. A., Temnov D. E., Chistjakova O. V. Uluchshenie kachestva aktivnoj upakovki na osnove polijetilena vysokogo davlenija s binarnym napolnitelem // Nauchnoe mnenie. 2013 (nojabr'). № 10. S. 353–357.

10. Averous L., Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors, 2004 Carbohydr Polym; 56:111–22.

**К. И. Пайма, Т. Ю. Рабчанова,
А. Н. Раснюк, П. П. Серегин**

**ЗАВИСИМОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ
ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРА СТЕКОЛ As_xSe_{1-x} ,
ВОЗБУЖДАЕМОГО ТОРМОЗНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ,
ОТ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ**

Проведено исследование влияния анодного напряжения на относительную интенсивность K_{α} -линий в рентгенофлуоресцентных спектрах, отвечающих атомам мышьяка и селена в сплавах As_xSe_{1-x} , и сделан вывод, что наиболее целесообразно измерять рентгенофлуоресцентные спектры сплавов As_xSe_{1-x} при анодном напряжении $\sim 30\text{--}50$ кВ, при этом величина катодного тока не является критичной.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, элементный анализ вещества, халькогенидные стеклообразные полупроводники, характеристический рентгеновский спектр, интенсивность спектра, рентгеновская трубка, анодное напряжение, катодный ток.

K. Paima, T. Rabchanova, A. Rasnyuk, P. Seregin

**DEPENDENCE OF FINE STRUCTURE
OF FLUORESCENCE SPECTRUM GLASSES As_xSe_{1-x} , EXCITED BY X-RAY
BREMSSTRAHLUNG ON THE PARAMETERS OF THE X-RAY TUBE**

The influence of the anode voltage of the relative intensity of the in- K_{α} -lines in the X-ray fluorescence spectra responding to the atoms of Arsenic and Selenium in the alloys As_xSe_{1-x} has been studied, it is concluded that it is most appropriate to measure X-ray fluorescence spectra of alloys As_xSe_{1-x} at the anode voltage of 30–50 kV, while the quantity of cathode current is not critical.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, elemental analyses, chalcogenide glassy semiconductors, characteristic x-ray spectrum, spectral intensity, X-ray tube, anode voltage, cathode current.

Особенностью халькогенидных стеклообразных полупроводников является то, что они принадлежат к группе соединений переменного состава — в стеклообразном состоянии можно получать однородные материалы в широкой области составов [1; 2]. Однако

отсутствие дальнего порядка в стеклах исключает из методов контроля за химическим составом систем типа As_xSe_{1-x} неразрушающий метод — рентгенофазовый анализ [3; 4]. Присутствие в сплавах мышьяка приводит к существенным трудностям при определении их состава классическими методами химического анализа (наличие специальной химической лаборатории, длительность анализа, большие погрешности в определении содержания химических элементов). Все это стимулирует развитие новых методов определения количественного состава стекол; одним из таких методов является метод рентгенофлуоресцентного анализа — это элементный анализ вещества по его характеристическому рентгеновскому спектру [5; 6]. Качественный рентгеноспектральный анализ выполняют по спектральному положению линий характеристического спектра испускания исследуемого образца. Количественный рентгеноспектральный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Характеристические рентгеновские спектры возбуждаются, как правило, первичным рентгеновским излучением. Наиболее распространённый источник такого излучения — рентгеновская трубка, спектр излучения которой является наложением характеристического рентгеновского спектра атомов анода (он возбуждается при ионизации внутренних оболочек атомов анода электронным пучком) на тормозной спектр (он возбуждается при торможении электронов в веществе анода). Интенсивность линий флуоресценции зависит от энергии $\hbar\omega$ фотонов первичного излучения — при $\omega = \omega_q$ появляется вся q-серия флуоресцентного излучения (ω_q — частота порога возбуждения q-серии), но с дальнейшим возрастанием $\omega > \omega_q$ интенсивность линий флуоресценции быстро падает. Настоящая работа посвящена исследованию влияния параметров рентгеновской трубки на соотношение интенсивностей линий рентгеновской флуоресценции атомов мышьяка и селена в стеклообразных сплавах As_xSe_{1-x} .

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы As_xSe_{1-x} ($As_{0.02}Se_{0.98}$, $As_{0.1}Se_{0.9}$, $As_{0.286}Se_{0.714}$, $As_{0.4}Se_{0.6}$, $As_{0.417}Se_{0.583}$, $As_{0.5}Se_{0.5}$, $As_{0.6}Se_{0.4}$), которые синтезировались при температуре 700°C. Составы этих образцов приведены по составу исходной шихты, определенной с погрешностью ± 0.005 . Температуру в печи поднимали до максимальной со скоростью 4°C в минуту, расплавы выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. Закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой ~ 5 г представляли собой монолитные слитки, верх ампулы не содержал следов возгонки. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлмикроскопе и инфракрасном микроскопе МИК-1. Стеклообразные сплавы не подвергались специальной механической обработке (шлифованию, полированию и др.).

Спектры рентгеновской флуоресценции сплавов As_xSe_{1-x} измерялись при значениях анодного напряжения от $U = 10$ до 50 кВ. Спектры характеристического рентгеновского излучения содержали все линии K-серий мышьяка и селена, причем наиболее интенсивные линии представляли собой суперпозицию их $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ компонент. Поэтому при дальнейшем изложении мы ограничимся рассмотрением именно этих линий.

Для сплава данного состава As_xSe_{1-x} при выбранных параметрах спектрометра (анодное напряжение и катодный ток) спектр измерялся пять раз в одной точке (облучаемая площадь составляла 1 мм², определялись площади под $K_{\alpha 1\alpha 2}$ — линиями элементов S_A и S_B ,

по соотношению $x_{P\Phi A} = \frac{S_{As}}{S_{As} + S_{Se}}$ * определялась атомная доля элемента мышьяка (здесь индекс «PΦA» означает, что значение x определены из данных рентгенофлуоресцентного

анализа). Затем определялось среднее значение $(x_{P\Phi A})_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^5 (x_{P\Phi A})_i}{5}$, абсолютная погрешность отдельного измерения $|\Delta x_{P\Phi A}| = |(x_{P\Phi A})_{cp} - (x_{P\Phi A})_i|$ и, наконец, абсолютная погрешность измерения $\Delta(x_{P\Phi A}) = \frac{\sum_{i=1}^5 |\Delta(x_{P\Phi A})_i|}{5}$ атомной доли мышьяка. Абсолютная погрешность измерений $x_{P\Phi A}$ не превышает ± 0.0003 и в дальнейшем для каждого эксперимента приводится значение абсолютной погрешности, определенной таким образом.

Поскольку облучение мишени проводилось тормозным излучением рентгеновской трубки, то возбуждение флуоресценции более легкой компоненты вещества (мышьяка по отношению к селену) производится большей частью спектра трубки. Это ведет к увеличению относительной интенсивности линии мышьяка (по сравнению с содержанием мышьяка в сплаве) в области малых величин анодного напряжения U и к ее уменьшению по мере возрастания U . Этот эффект для сплавов виден на спектрах As_xSe_{1-x} , приведенных на рисунке 1 — с увеличением анодного напряжения относительная интенсивность K_α линии в рентгенофлуоресцентном спектре мышьяка уменьшается.

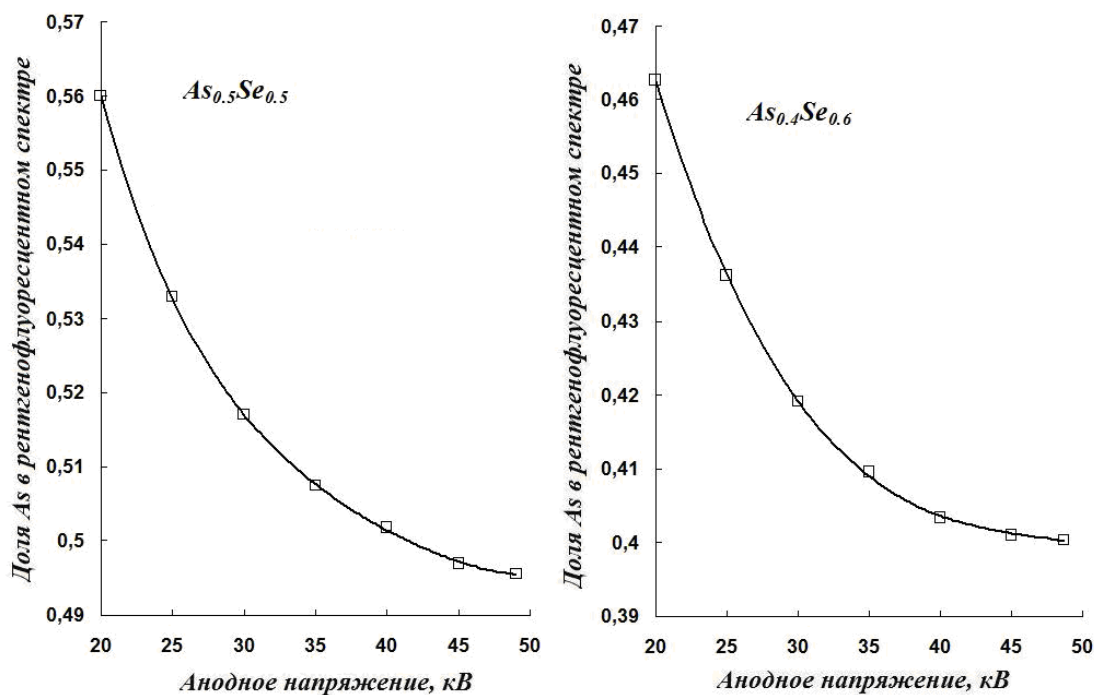


Рис. 1. Зависимость доли мышьяка в рентгенофлуоресцентных спектрах стеклообразных сплавов $As_{0.5}Se_{0.5}$ и $As_{0.47}Se_{0.6}$ от анодного напряжения рентгеновской трубки (при фиксированном значении катодного тока 5 мкА)

Относительные интенсивности линий, относящихся к двум компонентам сплава, слабо зависят от тока катода рентгеновской трубки (который контролирует температуру катода и, следовательно, интенсивность тормозного излучения рентгеновской трубки). В част-

ности, рисунок 2 иллюстрирует зависимость относительной интенсивности K_α линии мышьяка и селена стекол от катодного тока (при фиксированном значении анодного напряжения). Видно, что увеличение катодного тока (при фиксированном значении анодного напряжения) приводит к увеличению относительной интенсивности в спектре легкой компоненты. Это также объясняется сдвигом спектра тормозного излучения рентгеновской трубки в область больших энергий.

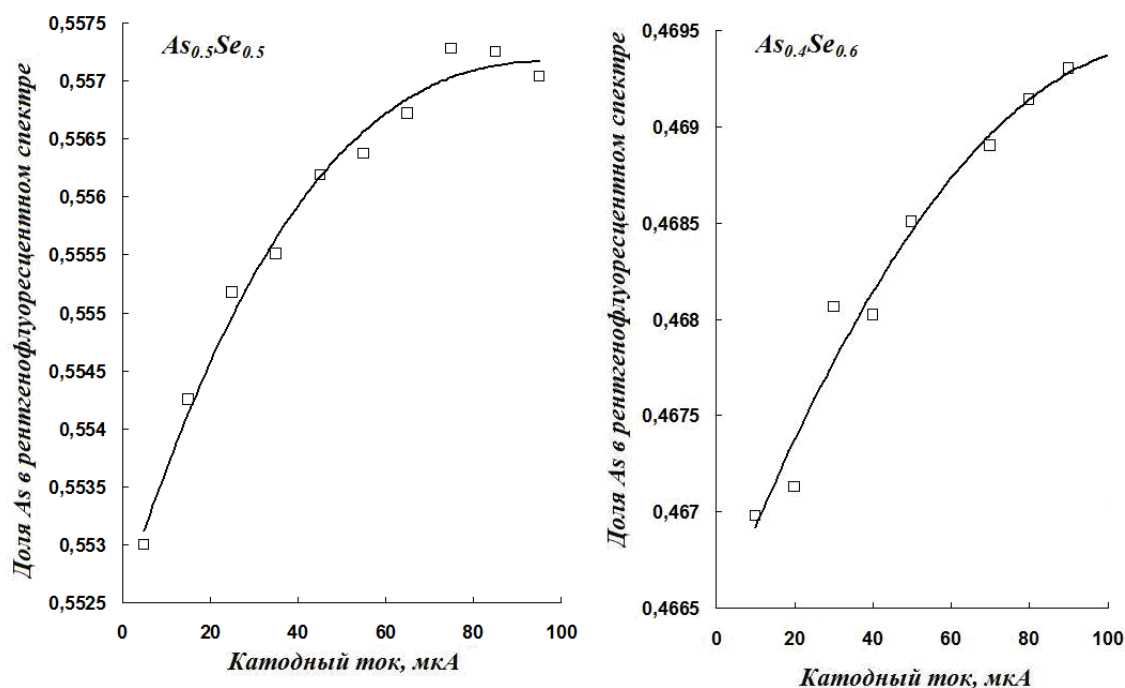


Рис. 2. Зависимость доли мышьяка в рентгенофлуоресцентных спектрах стеклообразных сплавов $As_{0.5}Se_{0.5}$ и $As_{0.4}Se_{0.6}$ от катодного тока рентгеновской трубки (при фиксированном значении анодного напряжения 20 кВ)

Очевидно, что наиболее целесообразно измерять рентгенофлуоресцентные спектры сплавов As_xSe_{1-x} при анодном напряжении 30–50 кВ (для того, чтобы относительные интенсивности спектров компонент лучше всего соответствовали соотношению компонент в сплаве), при этом величина катодного тока не является критичной.

Поскольку отношение интенсивностей K_α -линий мышьяка и селена для исследованных образцов зависит от многих факторов, то для определения концентраций мышьяка и селена в сплавах As_xSe_{1-x} мы использовали метод стандарта. С этой целью измерялся рентгенофлуоресцентный спектр стандарта — $As_{0.4}Se_{0.6}$, для него по соотношению * определялась атомная доля мышьяка, затем строилась зависимость $x_{PFA} = f(x)$ по трем точкам: для $x = 0$ (для нее принималось $x_{PFA} = 0$), для $x = 1$ (для нее принималось $x_{PFA} = 1$) и для x стандарта. Указанные зависимости для стекол As_xSe_{1-x} при различных значениях анодного напряжения представлены на рисунке 3. Эти зависимости для высоких значений U аппроксимируются линейными функциями (что является важным достоинством при проведении экспресс-анализов), тогда как при низких значениях U — полиномами второй степени. Эти графики служат градуировочными соотношениями для определения состава сплавов по полученному из спектров значению x_{PFA} . Для демонстрации такой возможности на этих зависимостях дополнительно нанесены экспериментальные значения x_{PFA} для

стекло As_xSe_{1-x} и видно, что для всех образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочные соотношения между величинами x и x_{PFA} . Некоторый разброс данных объясняется большей погрешностью в определении x по составу исходной шихты (не лучше, чем ± 0.005) по сравнению с погрешностью в определении x_{PFA} (не хуже, чем ± 0.0003).

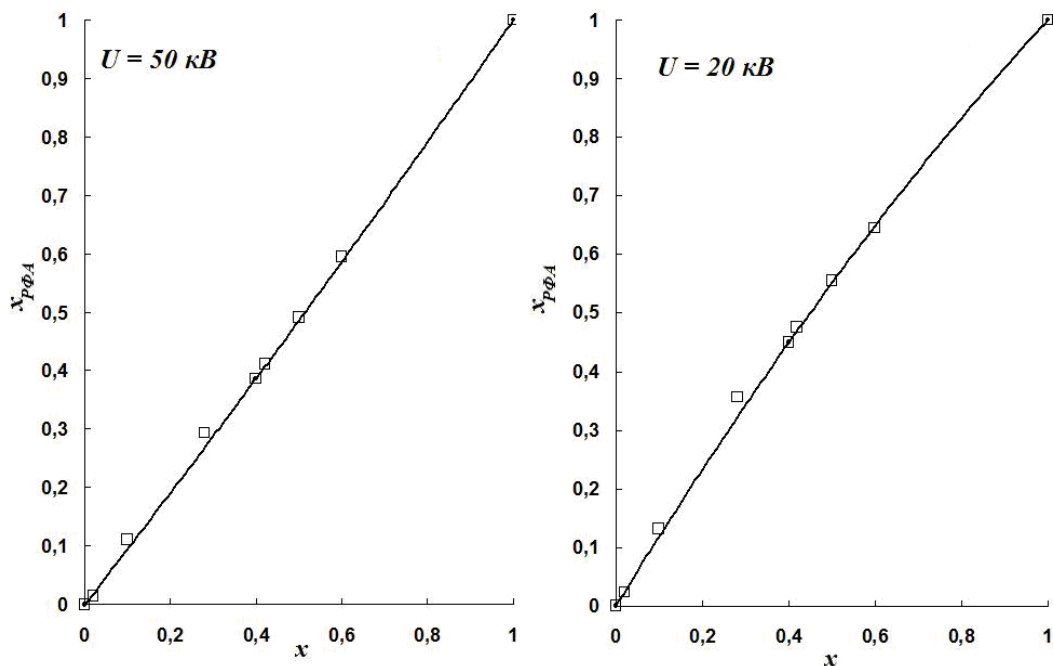


Рис. 3. Зависимости $x_{PFA} = f(x)$ для стекол As_xSe_{1-x} . Спектры измерялись при $U = 50 \text{ кВ}$ и 20 кВ (при фиксированном значении катодного тока 5 мкА). Точками показаны значения x и x_{PFA} , использованные для построения калибровочной зависимости (она проведена сплошной линией).

Квадратными символами показаны значения x и x_{PFA} для бинарных составов As_xSe_{1-x}

Таким образом, проведено исследование влияния анодного напряжения на относительную интенсивность K_{α} -линий в рентгенофлуоресцентных спектрах, отвечающих атомам мышьяка и селена в сплавах As_xSe_{1-x} , и продемонстрировано увеличение относительной интенсивности линии мышьяка в области малых величин анодного напряжения U и к ее уменьшению по мере возрастания U . Это объясняется сдвигом спектра тормозного излучения рентгеновской трубки в область больших энергий. Сделан вывод, что наиболее целесообразно измерять рентгенофлуоресцентные спектры сплавов As_xSe_{1-x} при анодном напряжении $\sim 30\text{--}50 \text{ кВ}$ (для того, чтобы относительные интенсивности спектров компонент лучше соответствовали соотношению компонент в сплаве), при этом величина катодного тока не является критичной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bordovskii G. A., Castro R. A., Seregin P. P., Dobrodub A. A. Properties and structure of $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ and $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe_2)_{z-x}(GeSe_2)_x$ glasses // Glass Physics and Chemistry. 2006. Т. 32. № 3. S. 320–324.
2. Bordovskii G. A., Castro R. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Thermal stability of tin charge states in the structure of the $(As_2Se_3)_{0.4}(SnSe)_{0.3}(GeSe)_{0.3}$ glass // Glass Physics and Chemistry. 2007. Т. 33. № 5. S. 467–470.

-
3. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* The influence of amorphization on the local environment of atoms in arsenic chalcogenides // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. Т. 34. № 5. S. 543–546.
4. *Bordovsky G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Terukov E. I.* The effect of amorphization on the local structure of arsenic chalcogenides // *Semiconductors*. 2009. Т. 43. № 1. S. 4–6.
5. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Smirnova N. N., Terukov E. I.* Quantitative X-ray fluorescence analysis of As–Se glasses and films // *Technical Physics Letters*. 2009. Т. 35. № 11. S. 1032–1035.
6. *Mezdrogina M. M., Danilevskii E. Y., Kuzmin R. V., Poletaev N. K., Trapeznikova I. N., Chukichev M. V., Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Eremenko M. V.* The effect of Fe, Cu, and Si impurities on the formation of emission spectra in bulk ZnO crystals // *Semiconductors*. 2010. Т. 44. № 4. S. 426–431.

М. А. Горяев, А. П. Смирнов

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
АДСОРБИРОВАННОГО НА СТЕАРАТЕ СЕРЕБРА КРАСИТЕЛЯ
И СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОТЕРМОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Исследована люминесценция красителя на поверхности стеарата серебра. Обсуждается спектральная сенсбилизация композиционных материалов красителями, адсорбированными как на фотопроводнике, так и на диэлектрике.

Ключевые слова: люминесценция адсорбированного красителя, спектральная сенсбилизация, фототермографические материалы.

М. Goryaev, A. Smirnov

**LUMINESCENCE OF DYE ADSORBED ON SILVER STEARATE
AND SENSITIZATION OF PHOTOTHERMODRAPHIC MATERIALS**

The luminescence of dye on the silver stearate surface has been investigated. The spectral sensitization of composed materials by dyes adsorbed both on photoconductor and on dielectrics is discussed.

Keywords: luminescence of adsorbed dye, spectral sensitization, photothermographic materials.

Современные регистрирующие среды являются многокомпонентными системами, и в устройствах оперативной регистрации оптических изображений используются фототермографические материалы на основе композиций галогенидов серебра и серебряных солей жирных кислот [2; 6; 15]. При изготовлении светочувствительной композиции на поверхности частицы соли жирной кислоты (стеарата серебра) синтезируется галогенид серебра [8]. С помощью различных красителей-сенсбилизаторов, вводимых в термопроявляемую композицию, осуществляется спектральная сенсбилизация фототермографических материалов практически в любой области спектра от синей до ближней инфракрасной [7; 10]. При этом красители адсорбируются как на фотохимически чувствительном галогениде серебра, так и на несветочувствительном стеарате серебра. При поглощении света адсорбированным красителем происходят различные фотофизические и фотохимические процессы как в красителе, так и в адсорбенте [1; 5; 13]. В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные характеристики красителя, адсорбированного на стеарате серебра, и