

Публікуються результати експериментальних і теоретичних досліджень у галузях фізики металів, оптики, молекулярної фізики та теплофізики, ядерної фізики.

Для науковців, викладачів вищої школи, аспірантів та студентів.

In this edition are published results of experimental and theoretical investigations in fields of physics of metals, optics, molecular physics and thermophysics, nuclear physics.

For scientific researchers, teachers, postgraduates, and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.В. Макарець, д-р фіз.-мат. наук, проф.
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	В.А. Макара, чл.-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук, проф.; Л.В. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф. (заст. відп. ред.); Г.В. Весна, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб. (відп. секр.); С.М. Єжов, д-р фіз.-мат. наук, проф.; С.Й. Вільчинський, д-р фіз.-мат. наук, проф.; І.М. Каденко, д-р фіз.-мат. наук, проф.; М.П. Куліш, д-р фіз.-мат. наук, проф.; В.М. Ящук, д-р фіз.-мат. наук, проф.; Д. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.
Адреса редколегії	03127, Київ-127, вул. Глушкова, 2, корп. 1, фізичний факультет ☎ (38044) 526-86-76
Затверджено	Вченою радою фізичного факультету 07.09.08 (протокол № 1)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/6 від 09.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник Та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, 6-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43; ☎ (38044) 239 32 22; факс 239 31 28

ЗМІСТ

ВИПУСК 10

Алексєєв О., Алексєєв С., Грабовський Ю., Лазаренко М. Дослідження фазових перетворень в наноструктурованому 1-октадецені	4
Альохін О., Абдікарімов Б., Булавін Л., Рудніков Є. Вплив геометрії системи на величину гравітаційного ефекту поблизу критичної точки	7
Анчишкін Д., Мускєєв А., Єжов С. Термалізація нуклонів у зіткненнях релятивістських важких іонів	10
Башмакова Н. Порівняльне дослідження біологічно активної рідини (БАР) "чистотіл" та препарату амітозин методами оптичної спектроскопії	17
Березовська Н. Методика приготування та фотополумінесцентна характеристика пористого GAAS	21
Весна Г. Дослідження температурних залежностей мікропластичної деформації ZNSE при контактному навантаженні через пластичне середовище	25
Гарашенко В., Зеленський С. Індукована лазерним опроміненням перебудова центрів поглинання у суспензії вуглецевих мікрочастинок в епоксидній смолі	29
Гуменюк А., Кутовий С., Становий О. Закономірності в спектрі енергій активації центрів прилипання в кристалі KBr	32
Захарченко І., Кошеленко В., Крилов О., Неділько С., Погребенник К. Вимірювання концентрації важкої води у водних розчинах	36
Дегода В., Василенко Г. Ефект Пула-Френкеля в кристалах селеніда цинка	38
Дорошенко І., Погорелов В., Чернолевська Є. Агрегація молекул в рідких спиртах: коливальна спектроскопія і комп'ютерне моделювання	43
Ісаєв М., Кузьмич А., Бурбело Р. Кінетика температурних розподілів в напівпровідникових структурах при дії імпульсного лазерного випромінювання	45

ВИПУСК 11

Каспрова А., Сенчуров С. Дослідження релаксаційних властивостей біополімерних кератинових волокон за допомогою акустичної інтерферометрії	48
Копань В., Хуторянська І. Термоелектричний розмірний ефект у графітових порошках	50
Косач В., Ящук В., Сиромятников В., Войтенко З., Єгорова Т., Шпак І. Особливості спектральних властивостей барвника Сафранін Т	52
Макара В., Стебленко Л., Кріт О., Курилюк А., Науменко С., Волкова Т., Кобзар Ю., Войцеховська К. Вплив термічної та магнітної обробки на мікротвердість кристалів кремнію	54
Миронюк Б., Поперенко Л. Вплив збудження плазмонних резонансів на щільність оптичного та магнітооптичного запису інформації	58
Мудрий В., Яровой Л. Застосування методу імітації відпалу для синтезу цифрових голограм	60
Одарич В., Поперенко Л., Стельмах Я., Юргелевич І., Лопатинський А. Оптичні властивості плівок оксиду титана	63
Онанко А. Вплив опромінення на вказівну поверхню пружно-непружного тіла сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$	65
Павлова Н., Дегода В., Боханов К. Вплив електричного поля на температурне згасання рентгенолюмінесценції ZnSe	68
Поперенко Л., Манько Д. Оптичні і електронні властивості аморфних металевих сплавів $Fe_{80}PM_5B_{15}$ (PM – перехідний метал)	71
Стебленко Л., Курилюк А., Науменко С., Кобзар Ю., Даценко О., Кріт О. Зміна мікрOMEХАнічних властивостей кристалів кремнію при комбінованій дії лазерного опромінення і слабого постійного магнітного поля	74
Хлопов А. Дослідження рівноважних властивостей рідких фторзаміщених фенілметилсульфону	78
Прищенко І., Макара В., Мельниченко М., Андрущенко В. Застосування скануючого тунельного мікроскопа для дослідження модифікації і механічних властивостей поверхні	80
Сагун В., Федорова О. Властивості рентгенівського випромінювання активного ядра галактики NGC 4945 за даними двох спостережень XMM-Newton	87

CONTENTS

ISSUE 10

Alekseev O., Alekseev S., Grabovskiy Y., Lazarenko M. The study of the phase transitions in nanostructured 1-octadecen	4
Alekhin A., Abdikarimov B., Bulavin L., Rudnikov Ye. Influence of geometry of the system on the value of effect of gravity	7
Anchishkin D., Muskeyev A., Yezhov S. Thermalization of nucleons in relativistic heavy ion collisions	10
Bashmakova N. Comparative study of the biologically active liquid "celandine" and drug amitozine by the optical spectroscopy methods	17
Berezovska N. Methods of preparation and photoluminescence characterization of porous GaAs	21
Vesna G. The study of the temperature dependents of the microplastic deformation ZnSe at the loading through plastic gasket	25
Garashchenko V., Zelensky S. Laser-induced transformation of absorption centres in epoxy resin suspension of carbon microparticles	29
Gumenjuk A., Kytovyy S., Stanovyy O. Regularities In The Trap Activation Energy Spectra In Kbr Crystals	32
Zacharchenko I., Koshelenko V., Krylov O., Nedilko S., Pogrebennyk K. Measurement of heavy water concentration in aqueous solutions	36
Degoda V., Vasylenko G. Poole-Frenkel effect in ZnSe crystals	38
Doroshenko I., Pogorelov V., Chernolevska Ye. Molecular aggregation in liquid alcohols: vibrational spectroscopy and computer simulation	43
Isaev M., Kuzmich A., Burbelo R. Kinetics of temperature distributions in semiconductor structures with modified properties of surface layer by a pulse laser irradiation	45

ISSUE 11

Kasprova A., Senchurov S. Research of relaxation properties of biopolymeric keratin fibres by means of acoustic interferometry	48
Kopan V., Hutoryanska I. Thermoelectric size effect in graphite powder	50
Kosach V., Yashchuk V., Syromyatnikov V., Voitenko Z., Egorova T., Shpak I. The peculiarities of the dye Safranin T spectral properties	52
Makara V., Steblenko L., Krit O., Kuryliuk A., Naumenko S., Volkova T., Kobzar Iu., Voicekhovska K. The influence of thermal and magnetic treatments on the microhardness of silicon crystals	54
Myronuk B., Poperenko L. The influence of plasma resonances on optical and magneto-optical recording	58
Mudryi V., Yarovoi L. Synthesis of computer generated hologram by simulated annealing algorithm	60
Odarych V., Poperenko L., Stel'mah Ya., Yurglevych I., Lopatynskiy A. Optical properties of titanium oxide films	63
Onanko A. Influence of irradiation on indicatory surface of elasticity-inelasticity state of $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ alloy	65
Pavlova N., Degoda V., Bokhanov K. Influence of electric field on temperature quenching of x-ray luminescence of ZnSe	68
Popperenko L., Manko D. Optical and electronic characteristics of amorphous metallic alloys of $Fe_{80}TM_{20}B_{15}$ (TM – is transition metal)	71
Stebenko L., Kuryliuk A., Naumenko S., Kobzar Iu., Dacenko O., Krit O. The micromechanical properties modification of silicon crystals at combination action of laser irradiation and weak constant magnetic field	74
Khlopov A. Research of balanced properties of liquid fluorine-substituted phenylmethylsulfones	78
Prystschenko I., Makara V., Melnichenko M., Andrushchenko V. The usage of the scanning tunneling microscope for the investigation of the modification and mechanical properties of the surface	80
Sagun V., Fedorova O. The X-Ray spectrum of an active galactic nucleus of NGC 4945 obtained in two observations of the XMM-Newton X-Ray mission	87

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В НАНОСТРУКТУРОВАНОМУ 1-ОКТАДЕЦЕНІ

1-октадецен в порах матриці з пористого кремнію, як і в об'ємі, кристалізується з орторомбічною підкомірною. В наноструктурованому 1-октадецені в околі -60°C відбувається перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційної-кристалічної фази в граничному шарі. Як початок плавлення, так і фазові переходи від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційної-кристалічної фази в об'ємних фазах наноструктурованого 1-октадецену та в його полікристалах відбуваються при однакових температурах. Температура плавлення наноструктурованого 1-октадецену та об'ємного 1-октадецену відрізняються на $\Delta T=11^{\circ}\text{C}$.

As well as in the volume the 1-octadecene crystallizes with the orthorhombic sublattice in the pores of the porous silica matrix. The transfer from the orthorhombic crystal phase to the rotation-crystal phase in the boundary layer takes place in nanostructured 1-octadecene in the vicinity of -60°C . The melting start as well as the phase transitions from orthorhombic crystal phase to the rotation-crystal phase in the volume nanostructured 1-octadecene phases and in its polycrystals takes place at the equal temperatures. The difference between the nanostructured 1-octadecene and bulk 1-octadecene melting temperatures is $\Delta T=11^{\circ}\text{C}$.

У зв'язку з розвитком різноманітних напрямків в області нанотехнологій останнім часом значно виріс інтерес до фізичних досліджень наноструктурованих матеріалів: малих частинок та нанопорошків, тонких плівок, нанокомпозитів [5,6].

Зокрема, велику увагу приділяють дослідженням властивостей речовин, що введені в пористі матриці з розміром пор від одиниць до сотень нанометрів. Було показано [2], що умови обмеженої геометрії можуть призводити до формування в порах кристалічних модифікацій, що відрізняються від об'ємних, помітно впливати на атомну та молекулярну рухливість у рідинах, зміщувати температури фазових переходів, а в деяких випадках змінювати їх характер.

Одним з прикладів є вплив обмеженої геометрії на процеси плавлення та кристалізації. Плавлення та кристалізація в нанопорах активно вивчалися у зв'язку з практичною важливістю цих фазових переходів. В таких дослідженнях використовувались різноманітні експериментальні методи, серед яких значне місце займає метод дифракції рентгенівського випромінювання. Були виявлені загальні закономірності впливу обмеженої геометрії на плавлення та кристалізацію в порах.

До загальних рис наноструктурованих речовин належить перш за все зміщення температур плавлення в порівнянні з об'ємними речовинами, величина і знак якого залежать від розміру частинок в порах і співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу для рідкої та твердої фаз і матриці. Крім того, спостерігалось значне розмиття областей плавлення та кристалізації. Специфічні особливості плавлення та кристалізації в умовах обмеженої геометрії пов'язані зі змочуванням стінок пор матеріалами в порах, механічними напруженнями, що виникають в зразку при фазових переходах, утворенням декількох структурних модифікацій при кристалізації в порах, можливість появи рідкого шару на поверхні твердої фази тощо. [5,6,2]. Вплив перерахованих вище факторів досліджено далеко не повністю і інтерпретація експериментальних даних носить дискусійний та суперечливий характер.

Необхідно також відмітити той факт, що більшість досліджень в даній області проводяться з низькомолекулярними або атомарними речовинами. Високомолекулярні речовини в даному напрямку досліджені мало. Метою роботи було дослідження впливу обмеженої геометрії нанопор кремнієвої матриці на фазові перетворення в 1-октадецені.

Для дослідження був обраний 1-октадецен ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$). Ця сполука відноситься до класу α -олефінів, у яких на одному кінці є метильна група

($-\text{CH}_3$), а на іншому – вінільна ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). 1-октадецен має 18 атомів вуглецю. При охолодженні утворює кристали з випрямлених молекулярних ланцюгів, осі яких перпендикулярні до міжкристалічної площини. Температура плавлення кристалів 1-октадецену складає $T_{m1}=21^{\circ}\text{C}$.

Як порувата матриця, пори якої наповнювалися 1-октадеценом, було використано пористий кремній (ПК). Зразки ПК у вигляді "вільних шарів" товщиною приблизно 50 та 300 мкм одержували шляхом електрохімічного травлення пластин монокристалічного кремнію типу p++ ($\Omega = 0,001\text{ Ом}\cdot\text{см}$, орієнтація (100)) у розчині $\text{HF}(48\%):\text{EtOH}$ (1:1 за об'ємом) [7]. Одержані зразки ПК мають поруватість 55% за об'ємом, пори циліндричної форми діаметром 20 нм розміщені у зразку рівномірно й аперіодично.

Була отримана залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання для 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену від кута дифракції $I(2\theta)$ в інтервалі кутів $[2 \div 35]^{\circ}$ (рис. 1) з кроком зміни кута $0,1^{\circ}$.

На рентгенівській дифрактограмі 1-октадецену спостерігаються декілька максимумів різних порядків, що відповідають періоду $25\text{\AA}$, а також два максимуми з періодами $4,1\text{\AA}$ та $3,6\text{\AA}$. Положення цих максимумів повністю збігаються з максимумами інтенсивності дифрагованого випромінювання для наноструктурованого 1-октадецену. Це свідчить про те, що кристалічна структура 1-октадецену в нанопорах кремнію не змінилася. Температура зразка при отриманні рентгенівської дифрактограми коливалась від -120 до -150°C , що значно нижче температур фазових переходів в 1-октадецені.

Була отримана залежність питомої теплоємності 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену від температури $C_p(T)$ в інтервалі температур $(-155 \div 80)^{\circ}\text{C}$ (рис. 2) при швидкості нагріву 2K/хв .

На залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємного 1-октадецену спостерігаються два максимуми при $T_{\lambda 1}=-48^{\circ}\text{C}$, $T_1=-11^{\circ}\text{C}$ та подвійний максимум при $T_{p1}=18^{\circ}\text{C}$ та $T_{m1}=21^{\circ}\text{C}$ відповідно. Два піки (T_1 та T_{m1}) спостерігались раніше в роботах [3] для α -олефінів з кількістю атомів вуглецю (n) від 10 до 22. Величина температурного інтервалу між цими піками для α -олефінів з вуглецевим ланцюгом $n < 12$ складає $\Delta T_{1-m1} < 10^{\circ}\text{C}$, а при $n > 12$ $\Delta T_{1-m1} > 22^{\circ}\text{C}$. На думку авторів, це пояснюється тим, що молекули, починаючи з $n > 12$, кристалізуються в стані орієнтаційного безладу, причому для $n=16$ спостерігається також безлад в розташуванні кінцевих груп. Інтервал температур ΔT_{1-m1} автори пов'язують з існуванням полікристалів α -олефінів в гексагональному стані. Але в роботі [4] для 1-ейкозену показано існування в інтервалі ΔT_{1-m1} двох

фаз $O_{\text{rot.1}}$ та $H_{\text{rot.2}}$, де T_{p1} є температура переходу між фазами. Наявність першого піку $T_{\lambda 1}$ не була підтверджена, тому що дослідження проводились до $T > -10^\circ\text{C}$. В роботі [8] було виявлено існування більш низькотемпературного піку T_{λ} для $n=16$ (1- C_{16}). Його

назвали піком λ -типу, але природа цього піку не була з'ясована. Автори роботи [1] пояснюють природу цього піку тим, що при температурі $T_{\lambda 1} = -48^\circ\text{C}$ внаслідок уширення міжшарового простору у кінцевої вінільної групи з'являється можливість переорієнтації.

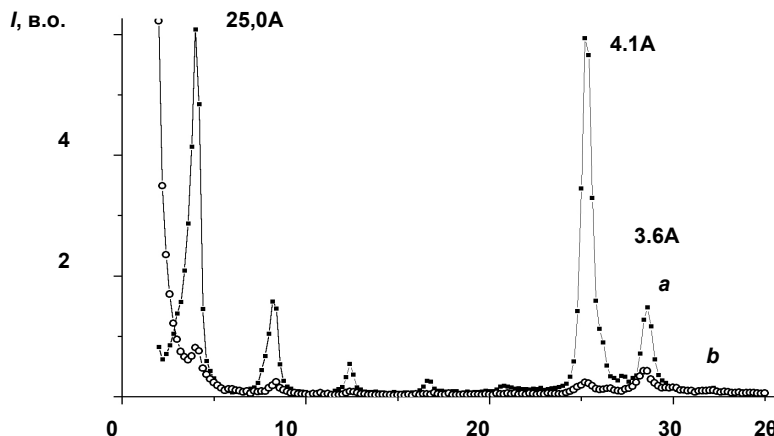


Рис. 1. Залежність інтенсивності дифрагованого випромінювання для 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену від кута дифракції $I(2\theta)$ (крива a – 1-октадецен; b – наноструктурований 1-октадецен)

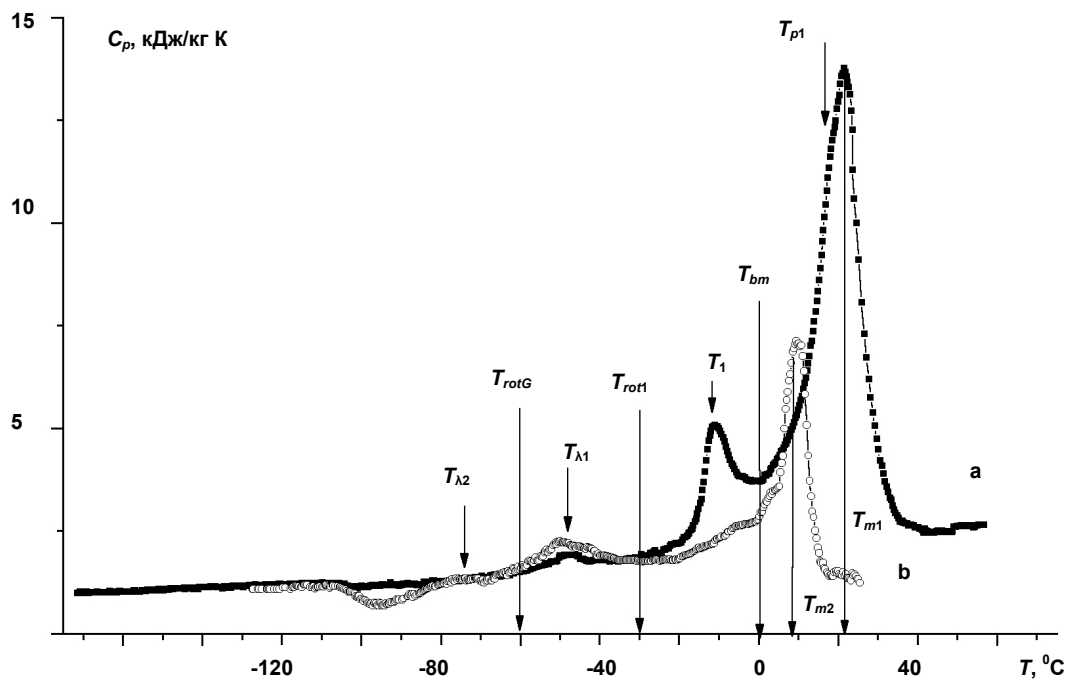


Рис. 2. Температурні залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ об'ємного та наноструктурованого 1-октадецену (крива a – 1-октадецен; b – наноструктурований 1-октадецен)

На залежності питомої теплоємності $C_p(T)$ наноструктурованого 1-октадецену з'явився новий максимум з початком $T_{\text{rotG}} = -60^\circ\text{C}$, а максимуми, що характерні для об'ємного 1-октадецену, змістилися: $T_{\lambda 2} = -75^\circ\text{C}$, $T_2 = -6^\circ\text{C}$, $T_{p2} = 3^\circ\text{C}$, $T_{m2} = 10^\circ\text{C}$.

Нами були отримані ІЧ-спектри для 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену в інтервалі $[-80; 50]^\circ\text{C}$ з кроком $\Delta T = 5^\circ\text{C}$.

Структурно чутливою в ІЧ-спектрах подібних зразків є смуга, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в аліфатичному ланцюзі в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$. При температурах, нижчих температур фазового переходу, спостерігається розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ цієї смуги, яке

називається давидівським (це притаманне тільки орторомбічній підкомірці кристалу) [3].

Температурні залежності величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ 1-октадецену та наноструктурованого 1-октадецену представлено на рис. 3 та рис. 4.

Як бачимо з рис. 3, в інтервалі температур від -100°C до -30°C $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу ($T_{\text{rot.1}} = -30^\circ\text{C}$) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від $T_{\text{rot.1}} = -30^\circ\text{C}$ до $T_{\text{bm}} = 0^\circ\text{C}$ та від $T_{\text{bm}} = 0^\circ\text{C}$ до $T_2 = 18^\circ\text{C}$. Можна зробити висновок, що при охолодженні до -100°C 1-октадецен кристалізувався з орторомбічною симетрією

підкомірки Or_{crys} . Величина розщеплення $\Delta v_{1,2}$ обернено пропорційна до R^3 , де R – відстань між осями молекул в орторомбічній підкомірці [3]. З аналізу залежності $\Delta v_{1,2}(T)$ (рис. 3) можна зробити висновок, що в околі

фазового переходу ($T_{rot,1} = -30^\circ C$) відстань між осями молекул збільшується в два етапи і стає можливою азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекули. Це підтверджує існування в твердому стані 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $Or_{rot,1}$.

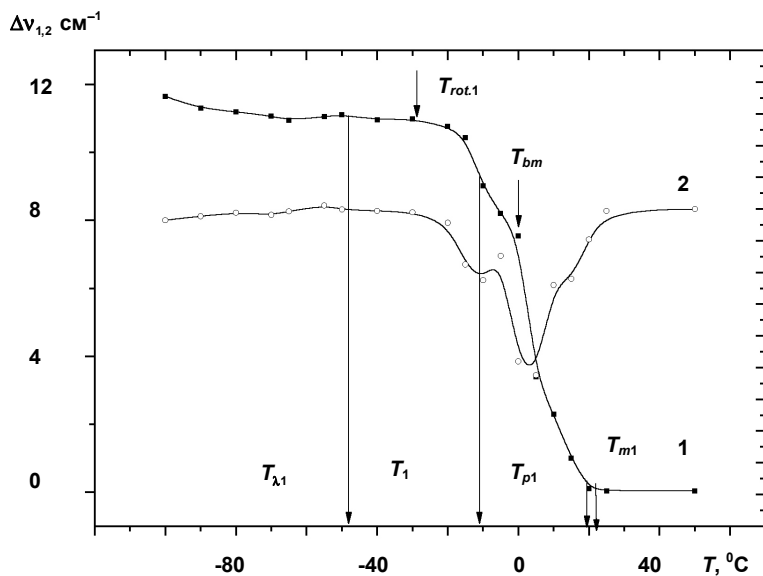


Рис. 3. Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta v_{1,2}(T)$ (1) та похідної $d(\Delta v_{1,2}(T))/dT$ (2) від температури для 1-октадецену

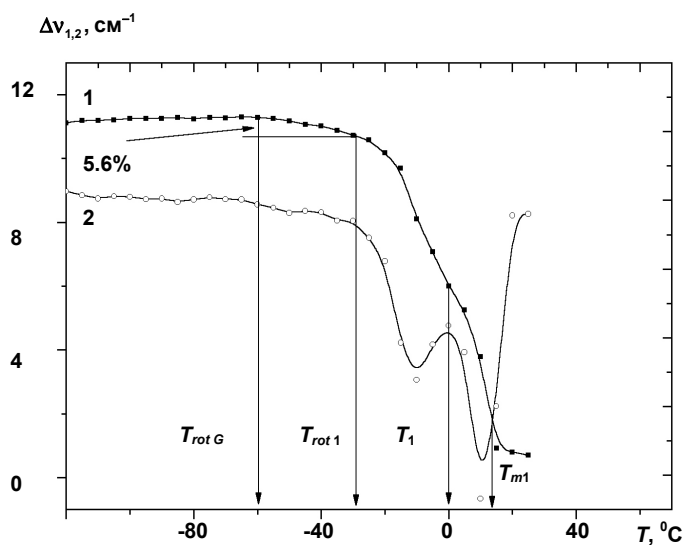


Рис. 4 Залежність величини давидівського розщеплення $\Delta v_{1,2}(T)$ (1) та похідної $d(\Delta v_{1,2}(T))/dT$ (2) від температури для наноструктурованого 1-октадецену

Розщеплення зникає при $T_2 = 18^\circ C$. Це свідчить про відсутність азимутальної кореляції між молекулами. На нашу думку, 1-октадецен в інтервалі $[18 \div 21]^\circ C$ знаходиться в гексагональній ротаційно-кристалічній модифікації $Ng_{rot,2}$.

Для наноструктурованого 1-октадецену поведінка залежності величини давидівського розщеплення $\Delta v_{1,2}(T)$ (рис.4) від температури має такий же самий характер як і у 1-октадецену, окрім спадання на 5,6% величини $\Delta v_{1,2}(T)$ в інтервалі $T_{rot,G} \div T_{rot,1}$. Враховуючи, що в граничному шарі знаходиться 7.5% молекул від кількості молекул в порі рис. 5, враховуючи, що криста-

ли наноструктурованого 1-октадецену мають орторомбічну під комірку. При цьому, кожна молекула в граничному шарі оточена тільки з трьох сторін молекулами, а з четвертої кремнієм. Тоді вклад в давидівське розщеплення від граничного шару буде складати $\frac{1}{4}$ від 7.5%, а саме 5.6%. Тому можна сказати, що спадання величини $\Delta v_{1,2}(T)$ пов'язане з азимутальною переорієнтацією ланцюгових молекули в граничному шарі. Це підтверджує існування в твердому стані наноструктурованого 1-октадецену орторомбічної ротаційно-кристалічної фази $Or_{rot,G}$ в граничному шарі.

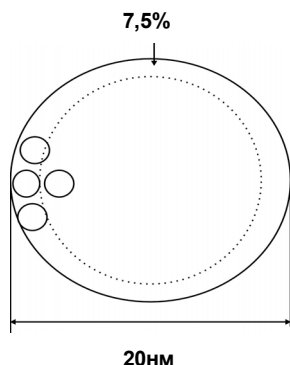


Рис. 5. Розташування молекул 1-октадецену в порі (зріз пори перпендикулярно її осі)

Висновки 1. 1-октадецен в порах матриці з пористого кремнію, як і в об'ємі, кристалізується з орторомбічною підкомірною.

2. В наноструктурованому 1-октадецені в околі -60°C відбувається перехід від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційної-кристалічної фази в граничному шарі. 3. Як початок плавлення, так і фазові переходи від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційної-кристалічної фази в об'ємі-

них фазах наноструктурованого 1-октадецену та в його полікристалах відбуваються при однакових температурах. 4. Температура плавлення наноструктурованого 1-октадецену та об'ємного 1-октадецену відрізняються на $\Delta T = 11^\circ\text{C}$. 5. λ процес в наноструктурованому 1-октадецені, який пов'язаний із збільшенням вільного об'єму в області вінільних груп, відбувається на 27°C нижче ніж в об'ємній фазі.

1. Алексеев О.М., Алексеев С.О., Булавін Л.А. та ін. Фазові перетворення в ланцюгових молекулярних полікристалах 1-октадецену // Укр. фіз. журн. – 2008. – Т. 53, №9. – С. 882-887. 2. Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Горчаков А.Г.и др. Акустические исследования плавления и кристаллизации наноструктурированного декана // Физика твердого тела, 2009. – Т. 51. – С.777-782. 3. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. – К.: Наук. думка, 1989. – 160с. 4. Gang H., Gang O., Shao H Rotator phases and surface crystallization in α -eicosene // J. Phys. Chem.- Ser.B.- 1998.- Vol.102. – P.2754-2758. 5. Huber P., Wallacher D, Kno K. Solid Ar, N₂, CO and O₂ in Nanopores // J. Low Temperature Physics. – 2001. – Vol. 122, № 3-4. – P. 313-322. 6. Huber P., Wallacher D., Albers J. Quenching of lamellar ordering in an n-alkane embedded in nanopores // Europhys. Lett. – 2004. – Vol. 65, № 3. – P. 351-357. 7. Manilov A.I., Alekseev S.A., Skryshevsky V.A., Litvinenko S.V., Kuznetsov G.V., Lysenko V. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behaviour in mesoporous silicon // J. Alloys Compd. – In press. 8. Messerly J.F., Todd S.S., Finke H.L. Heat capacities of pent-1-ene (10 K to 320 K), cis-hex-2-ene (10 K to 330 K), non-1-ene (10 K to 400 K) and hexadec-1-ene (10 K to 400 K) // J.Chem.Thermodynamics. – 1990. – Vol.22. -P.1107-1128.

Надійшла до редколегії 12.12.09

УДК 532.536

О. Альохін, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Б. Абдікарімов, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб,
Л. Булавін, д-р фіз.-мат. наук, проф., акад. НАНУ,
Є. Рудніков, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб.

ВПЛИВ ГЕОМЕТРІЇ СИСТЕМИ НА ВЕЛИЧИНУ ГРАВІТАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

В роботі на основі флуктуаційної теорії фазових переходів, ренормгрупового підходу та врахування кореляційних ефектів досліджено поведінку просторової неоднорідності речовини і хімічного потенціалу у зовнішньому гравітаційному полі. Проведено порівняння з експериментальними даними. Показано, що величина просторової неоднорідності речовини та градієнт хімічного потенціалу залежать від лінійних розмірів системи: при збільшенні висоти зразка з речовиною гравітаційний ефект не збільшується, а зменшується.

On the base of fluctuation theory of phase transition, renormalization group theory and by the taking into account correlation effects the behaviour of three-dimensional inhomogeneity of substance and chemical potential under the external gravity field have been investigated. The results have been compared with experimental data. It has been shown that the value of three-dimensional inhomogeneity of substance and the gradient of chemical potential depend on linear size of system. The gravitation effect does not increase, but it decreases when the height of the sample increases.

Рівноважна нанофлуктуаційна рідинна система поблизу критичної точки (КТ) в гравітаційному полі є просторово неоднорідною вздовж висоти [17]. Аналіз і співставлення гідростатичних вимірювань $\Delta\rho^*(h,t)$ [17;22;23;24] з P-V-T даними $\Delta\rho^*(\Delta\mu^*,t)$ [12], проведені в [7;9;10], виявив їх суттєве кількісне розходження. Було показано, що при однакових температурах $t = (T - T_K)/T_K$ однаковим значенням густин $\Delta\rho^*(\Delta\mu^*,t) = (\rho(\Delta\mu^*,t) - \rho_K)/\rho_K$ і $\Delta\rho^*(h,t) = (\rho(h,t) - \rho_K)/\rho_K$ відповідають різні значення хімічного потенціалу $\Delta\mu^* = (\mu - \mu_K)/\mu_K$ і поля $h = (\rho_K g \cdot \Delta z)/P_K$ ($\Delta\mu^* = (10 \div 10^2)h \gg h$, $d\mu/dh = 10 \div 10^2$). Тут ρ_K , P_K , μ_K – критичні значення густини, тиску, хімічного потенціалу відповідно. Тобто в неоднорідній рідині поблизу КТ під дією поля гравітації Землі утворюється внутрішнє поле ΔU , градієнт якого $|dU/dh| = |d\mu^*/dh| \gg 1$. Цей висновок знайшов своє підтвердження при аналізі в [10] багатьох первинних і сучасних даних з гравітаційного ефек-

ту, одержаних оптичними і нейтронними методами, на основі моделі газу флуктуацій [8].

Аналогічна поведінка хімічного потенціалу у зовнішньому гравітаційному полі слідує також з ренормгрупового підходу [16;18;20].

Дійсно у флуктуаційній області, згідно ренормгруповому підходу (в Вільсонівському варіанті [16;20]) при наближенні до КТ величина $\Delta\mu = (\mu - \mu_K)/\mu_K$, що для критичної точки грає роль змінної критичного поля, перенормовується за законом:

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu s^{(3-n)/2+1}, \quad s \geq 1. \quad (1)$$

Це перенормування виникає після послідовного виконання двох операцій, що є основними моментами у визначенні ренормалізаційної групи [18]. 1) Перетворення Каданова для гамільтоніана системи та густини розподілу, що понижує просторове розділення "спінних змінних" σ від деякого початкового b до величини sb . Кожен новий "блочний спін" є середнім s^3 "блочних спінів" до перетворення. 2) Масштабне перетворення, "стиснення" системи – скорочення її розміру в s

разів. При цьому розмір блоків системи sb зменшується до початкової величини b [18].

Перенормування може проводитись доти, поки розмір підсистеми не досягає розміру радіуса кореляції R_c ($r \approx R_c$) [16]. Для масштабів $r > R_c$ система вже розглядається як газ окремих кластерів флуктуацій, або крапель [18;20]. Величина параметра порядку $\Delta\rho$, що визначається експериментально, відноситься саме до властивостей системи на масштабах $r \approx R_c$.

З (1) та нерівності [21]:

$$(3 - \eta)/2 + 1 > 0 \quad (2)$$

впливає [20], що при розгляді навіколокритичної системи, де визначальною є поведінка не окремих молекул, а їх колективна поведінка в скорельованому об'ємі $v_c = 4/3 \cdot R_c^3$, перенормування приводить завжди тільки до зростання $\Delta\mu^*$. В той же час в експерименті польова змінна гідростатичного тиску h є зовнішньою змінною і використовується при вивченні критичного стану речовини без будь-якого перенормування. Тому, на відміну від умови $d\mu/dh = 1$ віддалік від КТ, при підході до критичної області величина $d\mu^*/dh > 1$, тобто вона зростає.

При наближенні до КТ величина параметра порядку (безрозмірне відхилення густини від критичного значення $\Delta\rho^* = (\rho - \rho_c)/\rho_c$), згідно [16;20], перенормується за законом:

$$\Delta\rho^* = \Delta\rho s^{(3+\eta)/2-1}, \quad s \geq 1. \quad (3)$$

Тоді, виходячи з (3) та нерівності:

$$(3 + \eta)/2 - 1 = ((3 - \eta)/2 + 1)/\delta > 0 \quad (4)$$

впливає [20], що при розгляді навіколокритичної системи перенормування приводить завжди тільки до зростання $\Delta\rho^*$. Тобто, наявність великомасштабних флуктуацій приводить до збільшення висотної зміни густини $\Delta\rho^* > \Delta\rho$, порівняно з класичною теорією гравітаційного ефекту $\Delta\rho(z)$, де виконується рівність $d\mu^*/dh = (d\rho/dh)/(d\rho/d\mu) = 1$.

Виходячи з гіпотези ізоморфізму критичних явищ [11], при переході від індивідуальних рідин до подвійних розчинів поблизу критичних точок необхідно перейти до ізоморфних змінних $\Delta\mu^* \Rightarrow \Delta\mu'^*$, $\Delta\rho^* \Rightarrow \Delta\eta^*$. Вибираючи як параметр порядку концентрацію розчину $\Delta\eta^* = \Delta x^*$, для впорядковуючого поля (термодинамічно спряженого параметру порядку) необхідно вибрати різницю хімічних потенціалів $\Delta\mu'^* = (\mu_1 - \mu_{1K})/\mu_{1K} - (\mu_2 - \mu_{2K})/\mu_{2K}$. Відповідну польову змінну позначимо через h' .

Тоді можна записати формули, аналогічні (1) та (2) в ізоморфному вигляді заміною $\Delta\rho^* \Rightarrow \Delta x^*$ та $\Delta\mu^* \Rightarrow \Delta\mu'^*$. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що для похідної $d\mu'^*/dh'$ також є справедливою нерівність $d\mu'^*/dh' > 1$.

Цей теоретичний висновок підтверджується експериментальними даними для подвійних розчинів поблизу критичних точок рідина-пара [1] та рідина-рідина [2].

На основі експериментальних даних з гравітаційного ефекту [7; 9; 10; 12; 17; 22; 23; 24] в роботах [5; 6] вперше запропоновано флуктуаційний механізм утворення внутрішнього неоднорідного поля $|\Delta U| = |\Delta\mu^*|$ під дією поля гравітації Землі. Це поле пов'язано з висотним розподілом флуктуаційної частини вільної енергії системи $F_\phi = C_0 R_c^{-3}$ і хімічного потенціалу $\Delta\mu_\phi(h) = dF_\phi(h)/d\rho \gg h$.

Виходячи саме з флуктуаційного механізму просторової неоднорідності в роботах [3;4;5] на базі флуктуаційної теорії фазових переходів [21] і теорії гравітаційного ефекту [10] було показано, що вздовж напрямку критичної ізохори градієнт внутрішнього поля $d\mu^*/dh$ має вигляд:

$$|d\mu^*/dh|(L) = 2 \frac{Q^*}{1 - 6\epsilon L^{-1}}; \quad (5)$$

Тут $Q^* = Q/\rho g$ – сила опору середовища, направлена проти переміщення центра мас неоднорідної системи при прямуюванні її до стану рівноваги, $L^* = (\rho_K g \cdot L)/P_K$, ϵ – константа, що пов'язана з роботою утворення внутрішнього неоднорідного поля флуктуацій в системі. В роботах [5;6] показано, що сила Q^* залежить від критичної температури речовини, тобто від сил міжмолекулярної взаємодії ($Q^* \sim d\mu^*/dh \sim 1 + \alpha T_K^3$).

З цього співвідношення слідує висновок, що при збільшенні висоти системи L величина похідної $d\mu^*/dh$ для однокомпонентних рідин та подвійних розчинів зменшується.

В роботах [13; 14] досліджувався вплив кореляцій флуктуацій на величину гравітаційного ефекту поблизу КТ в системах різної висоти. В цих роботах висловлюється точка зору, що величина гравітаційного ефекту $\Delta\rho(h)$

$$\Delta\rho(h) = \Delta\rho_{loc}(h) + \Delta\rho_{cor}(h) \quad (6)$$

складається з локальної частини параметра порядку $\Delta\rho_{loc}(h)$, яка описується рівнянням гравітаційного ефекту [10], а також внеска в гравітаційний ефект від кореляцій флуктуацій в системі $\Delta\rho_{cor}(h)$.

$$\Delta\rho(h)/\Delta\rho_{loc}(h) = [1 + \Delta\rho_{cor}(h)/\Delta\rho_{loc}(h)] = 1 - \rho_K g / P_K [(L + R_c)sh(z/R_c) - z \cdot ch(z/R_c)] \exp(-L/R_c) < 1 \quad (7)$$

При цьому вважалось, що основною причиною явища гравітаційного ефекту є зміна з висотою гідростатичного тиску $h = \rho_K g z / P_K$. Тут L – повна висота стовбчика речовини в камері.

Як видно на основі (6) та (7), необхідно зробити ряд висновків.

1. Наявність кореляцій в системі приводить до зменшення величини гравітаційного ефекту, отже до зменшення похідної $d\mu^*/dh$.

2. В той же час з (7) слідує, що при збільшенні розмірів системи L величина гравітаційного ефекту $\Delta\rho(h)$ та похідна $d\mu^*/dh$ також зростають.

Тобто ці висновки протилежні представленим вище теоретичним результатам, отриманим на основі флуктуаційної теорії фазових переходів [21], теорії гравітаційного ефекту [10] та в рамках ренормгрупового підходу [16; 18; 20].

Виходячи з цього, в даній роботі, за аналогією [13; 14], ми також провели розрахунки величини гравітаційного ефекту $\Delta\rho(h)$ з врахуванням кореляцій в системі. Але на відміну від [13; 14] ми вважаємо, що основною причиною просторової неоднорідності рідини поблизу критичної точки є не поле гравітації Землі h , а висотна зміна флуктуаційної частини хімічного потенціалу

$|\Delta\mu_{\phi}^*(h)| = d\mu^*/dh \cdot h = dF_{\phi}(h)/dp > |h|$ [10]. Крім того, виходячи з умови рівноваги системи в зовнішньому гравітаційному полі $\Delta\mu^* \sim -h$, враховувалось, що похідна $dp/d\mu^* \sim (-dp/dh)$.

Знак похідної $dp/d\mu^* > 0$ вимагається умовою термодинамічної стійкості системи і є наслідком другого начала термодинаміки [19].

Тоді, замість співвідношень (6) і (7) ми одержали, що

$$\Delta p(h)/\Delta p_{loc}(h) = [1 + \Delta p_{cor}(h)/\Delta p_{loc}(h)] = 1 + \rho_k g / P_k [(L + R_c)sh(z/R_c) - z \cdot ch(z/R_c)] \exp(-L/R_c) > 1 \quad (8)$$

Знак внеску кореляцій флуктуацій $\Delta p_{cor}(h)$ у загальну величину гравітаційного ефекту $\Delta p(h)$ визначається знаком похідної $dp/d\mu^* > 0$.

Тоді із співвідношення (8) слідує, що наявність кореляцій флуктуацій в системі, на відміну від (7), приводить до збільшення явища гравітаційного ефекту $\Delta p(h)$.

З цієї формули для випадку $L/R_c \gg 1$ градієнт хімічного потенціалу $d\mu^*/dh$ може бути представлений у вигляді

$$|d\mu^*/dh| \sim 1 + L/R_c(1 - R_c/L) \cdot \exp(-L/R_c) \quad (9)$$

Отже, як видно з формул (8) та (9), наявність кореляцій флуктуацій в системі [13;14] приводить не до зменшення, а до збільшення як самої величини гравітаційного ефекту $\Delta p(h,t)$, так і похідної $|d\mu^*/dh|$. Крім того, з цих формул слідує, що збільшення висоти рідинної системи поблизу критичної точки приводить до зменшення величини гравітаційного ефекту $\Delta p(h,t)$ і похідної $|d\mu^*/dh|$.

Вигляд співвідношення (9) якісно узгоджується з виглядом похідної $|d\mu^*/dh|$, одержаної раніше в [3; 4; 5] на базі флуктуаційної теорії фазових переходів і теорії гравітаційного ефекту. Одержаний результат (9) $|d\mu^*/dh|(L)$ підтверджується експериментальними

дослідженнями явища гравітаційного ефекту в двоокисі вуглецю CO_2 в камерах різної висоти, що аналізувались в [5; 10].

Для прикладу, на рис. 1 представлені ці літературні дані для CO_2 в камерах різної висоти [15;23;24]. Проведений нами порівнювальний аналіз цих даних показав [10], що величини похідної $d\mu^*/dh$ вздовж критичної ізохори в цих чотирьох камерах при значно відрізняються між собою. Найбільше значення $d\mu^*/dh$ відповідає даним [23] ($L = 2$ см), найменше значення $d\mu^*/dh$ – даним роботи [15] ($L = 20$ см).

Таким чином, представлені вище теоретичні розрахунки гравітаційного ефекту (8), (9), з урахуванням кореляційних ефектів в системі [13;14] узгоджуються з аналізом, проведеним на основі ренормгрупового підходу [16;18;20] і на основі ФТФП [21] (5). Всі ці результати підтверджуються експериментальними даними з гравітаційного ефекту в камерах різної висоти [15;23;24] (рис. 1) і приводять до висновку, що величина просторової неоднорідності речовини та градієнт хімічного потенціалу $d\mu/dh$ залежать від лінійних розмірів системи. А саме: при збільшенні висоти зразка з речовиною гравітаційний ефект не збільшується, а зменшується.

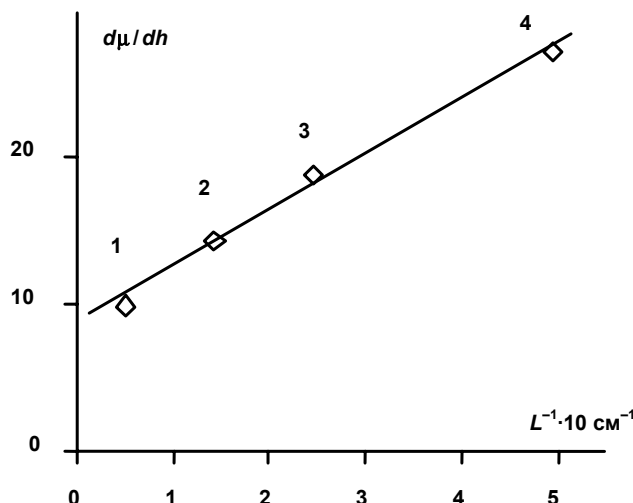


Рис. 1. Залежність похідної $|d\mu^*/dh|$ в CO_2 від лінійного розміру оптичної камери L (1 – дані роботи [15]; 2, 3 – [24], 4 – [23])

1.Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л. А. Особенности поведения двойных растворов в гравитационном поле вблизи критической точки жидкость-пар // УФЖ. – 1992. – Т. 37, N 7. – С. 1017-1020. 2.Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж. Восприимчивость двойного раствора и величина гравитационного эффекта вблизи критической температуры расслоения // Физика жидкого состояния. – 1992. – Вып. 20. – С. 93-97. 3.Алехин А.Д. Критическая опалесценция неізотропных систем // Оптика и спектр. – 1985. – Т. 58, № 3, – С. 654-658. 4.Алехин А.Д. Критическая опалесценция неоднородных систем // Известия Вузов. Физика. – 1983. – № 4, – С. 39-45. 5.Алехин А.Д. Критические явления жидкость-пар в гравитационном поле: Дис... д-ра физ.-мат.наук: 01.04.14. – Киев, 1994. – 296 с. 6.Алехин А.Д. Свободная энергия системы и гравитаци-

онный эффект вблизи критической точки // Известия Вузов. Физика. – 1983. – № 4, С. 10-14. 7.Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // УФЖ – 1983. – Т. 28, N 8. – С. 1261-1263. 8.Альохін О.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудніков Є.Г. Гравітаційний ефект в моделі газу флуктуацій поблизу критичної точки // УФЖ. – 2000. – Т. 45, № 10. – С. 1181-1183. 9.Альохін О.Д., Булавин Л.А., Рудніков Є.Г. Гравітаційний ефект та величина внутрішнього неоднорідного поля у речовині поблизу критичної точки // УФЖ. – 1996. –Т. 41, № 11-12. –С. 1059-1061. 10.Альохін О.Д., Дорош А.К., Рудніков Є.Г. Критичний стан речовини в полі гравітації Землі. – К., 2008. 11.Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – Москва, 1987. 12.Анисимов М.А., Рабинович В.В., Сычев В.В.

Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – Москва, 1990. 13. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Критичні явища в неоднорідних системах. – К: "Київський університет", 1999. – 91 с. 14. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Химический потенциал системы во внешнем поле // Доповіді Академії наук України. – 1997. – №2. – С. 79-83. 15. Булавин Л.А. Нейтронные исследования равновесных и кинетических свойств жидкостей: Дис... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14, 01.04.16. – Киев, 1989. 16. Вильсон К., Козут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение: Пер. с англ. (Сборник Новости фундаментальной физики. Вып. 5) – Москва, 1975. 17. Голик А.З., Шиманский Ю.И., Алехин А.Д., Артюховская Л.М., Крупский Н.П., Чалый А.В., Шиманская Е.Т. Исследование гравитационного эффекта вблизи критических точек веществ и растворов // Уравнение состояния газов и жидкостей. – Москва, 1975. – С. 189-216. 18. Каданов Л.П. Кри-

тические явления, гипотеза универсальности, скейлинг и капельная модель: Пер. с англ. (Сборник Новости фундаментальной физики. Вып. 6) – Москва, 1975. – С. 7-32. 19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – 3-е изд., доп. – Москва, 1976. 20. Ма Ш. Современная теория критических явлений: Пер. с англ. – М., 1980. 21. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд. – Москва, 1982. 22. H.L. Lorentzen Acta Chemica Scandinavica. – 1953. – V. 7, N 10. – P. 1335. 23. H.B. Palmer Schlieren studies of the critical region // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22, N 4. – P. 625-634. 24. Traube K. Measurements of the variation of density with height in substance near the critical point (liquid-gas) by means of an optical method // VDU-Forschungsheft 487. Bellage zu "Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwissens, Ausgabe B. Band 1961, 1-45".

Надійшла до редколегії 10.04.09

УДК 541.183

Д. Анчишкін, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
А. Мускєєв, асп.,
С. Єжов, д-р. фіз.-мат. наук, проф.

ТЕРМАЛІЗАЦІЯ НУКЛОНІВ У ЗІТКНЕННЯХ РЕЛЯТИВІСТСЬКИХ ВАЖКИХ ІОНІВ

В роботі запропонований механізм термалізації при релятивістських ядро-ядерних зіткненнях. У деякому аспекті нашу модель можна віднести до транспортних моделей: тут розглядається еволюція системи, але цей розвиток параметризується не часом, а кількістю зіткнень кожної частинки під час еволюції. Розгляд ґрунтується на припущенні, що через декілька нуклон-нуклонних пружних чи непружних зіткнень компоненти переданого імпульсу стають цілком випадковими величинами із деяким розподілом. Запропонована схема може бути застосована для отримання фізичної інформації із експериментальних даних. Це демонструється на прикладі простої моделі.

We propose a mechanism of thermalization of nucleons in relativistic nucleus-nucleus collisions. Our model belongs, to a certain degree, to the transport ones; we consider the evolution of the system, but we parametrize this development by the number of collisions of every particle during evolution rather than by the time variable. We based on the assumption that the nucleon momentum transfer after several nucleon-nucleon (-hadron) elastic and inelastic collisions becomes a random quantity driven by a proper distribution. The proposed scheme can be used for extraction of the physical information from experimental data. We show this in the framework of a toy model.

Вступ

Питання про ізотропізацію та термалізацію під час релятивістських зіткнень важких іонів привертає значну увагу, оскільки застосування термодинамічних моделей є одним із основних підходів для опису експериментальних даних. Більш того, припущення про встановлення локальної термодинамічної рівноваги із успіхом застосовується у різних областях фізики високих енергій. В той же час багато питань, що стосуються саме цієї проблеми, залишаються відкритими для обговорення [1]-[7].

Головною метою досліджень зіткнень релятивістських ядер є отримання фізичної інформації стосовно ядерної матерії та її складових. Мова йде про такі складові, як кварки та глюони в екстремальних умовах, а саме при високих тисках та температурах. На протязі останніх двох десятиріч помітного успіху тут було досягнуто у застосуванні релятивістської гідродинаміки, яку було застосовано до фізики елементарних частинок починаючи із відомої роботи Ландау [8].

Із застосуванням релятивістської гідродинаміки можна частково описати експериментальні дані і встановити, що матерія, що народжується у релятивістських ядро-ядерних зіткненнях, може розглядатися на деякому етапі еволюції як неперервна речовина, тобто як рідина. Більш того, як це було встановлено в дослідженнях Брукхевенської Національної Лабораторії, вона може розглядатися навіть як ідеальна рідина [9], що збігається із описом народженої кварк-глюонної плазми (QGP). На жаль, важлива фізична інформація при цьому залишається замаскованою у вельми складних розрахунках, які ґрунтуються на гідродинамічних рівняннях Ойлера.

В представленій роботі ми пропонуємо підхід для опису зіткнень релятивістських важких іонів, який дозволяє виділити фізичну інформацію із експериментальних даних і який ґрунтується на прозорій аналітичній моделі.

Модель

Модель орієнтована на отримання фізичної інформації зі спектрів нуклонів для тих енергій зіткнень, коли кіль-

кість народжених нуклон-антинуклонних пар є набагато меншою від кількості первинних нуклонів. Це означає орієнтування на експерименти AGS та малі енергії SPS.

1. Ми розділяємо усі нуклони у кінцевому стані, тобто після фрізаута, на дві групи у відповідності до їх походження: а) перша група складається із початкових нуклонів, які пройшли низку адронних реакцій; б) друга група включає ті нуклони, які народилися у колективних процесах, наприклад, внаслідок адронізації QGP. Відповідно до цього, імпульсний розподіл нуклонів можна представити у вигляді двох різних внесків:

$$\frac{d^3N}{d^3p} = \left(\frac{d^3N}{d^3p} \right)_{\text{hadron}} + \left(\frac{d^3N}{d^3p} \right)_{\text{QGP}}. \quad (1)$$

Тобто, повна кількість зареєстрованих нуклонів дорівнює $N_{\text{total}} = N_{\text{hadron}} + N_{\text{QGP}}$. Після того, яке розділення зроблене, ми можемо визначити "нуклонну потужність" народженої QGP як $P_{\text{QGP}}^{(N)} = N_{\text{QGP}} / N_{\text{total}}$. У подальшому тут ми зосередимось на нуклонах першої групи, які опиняються у кінцевому стані після низки послідовних нуклон-нуклонних (-адронних) пружних та непружних зіткнень.

2. Кількість зіткнень кожного нуклона (адрона) є обмеженою внаслідок обмеженості часу життя фаєрбола. Для визначення максимальної кількості зіткнень M_{max} в конкретному експерименті ми використовували результати числової симуляції UrQMD [10, 11].

3. Внаслідок просторової обмеженості багато-нуклонної системи різні нуклони будуть приймати участь у різних кількостях зіткнень: інтуїтивно зрозуміло, що історії зіткнень поверхневих та внутрішніх нуклонів будуть різними. Це є причиною того, що в моделі усі нуклони першої групи ми розділяємо на окремі ансамблі відповідно до кількості їх зіткнень до фрізаута. Тобто нуклони кожного ансамбля дають окремі внески у повний спектр нуклонів. Якщо позначити $S(M)$ кількість нуклонів в окремому ансамблі, члени якого прийняли участь

у M зіткненнях, то відповідно до рівняння (1) повний спектр нуклонів може бути представлений у вигляді

$$\frac{d^3 N}{d^3 p} = \sum_{M=1}^{M_{\max}} C(M) D_M(\mathbf{p}) + C_{\text{therm}} D_{\text{therm}}(\mathbf{p}), \quad (2)$$

де $D_M(\mathbf{p})$ є спектр (нормований на одиницю) частинок M -го ансамблю. Останній член в правій частині (2) відповідає можливому внеску повністю термалізованого джерела, який ми ототожнюємо із QGP. Тут C_{therm} є кількість нуклонів із другої групи, які народились внаслідок адронізації, та $D_{\text{therm}}(\mathbf{p})$ є термальний розподіл (спектр), нормований на одиницю.

Розглянемо послідовні зміни імпульсу n -го нуклона із ядра A , що рухається зліва направо назустріч ядру B . Кожне його m -те зіткнення приводить до передачі імпульсу $\mathbf{q}_n^{(m)}$ для n -го нуклона. Таким чином, після M зіткнень нуклон набуває імпульс $\mathbf{k}_n$:

$$\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_n^{(1)} \rightarrow \mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_n^{(1)} + \mathbf{q}_n^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{k}_0 + \mathbf{Q}_n \equiv \mathbf{k}_n,$$

де $\mathbf{Q}_n = \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}$ є повний переданий імпульс в результаті отриманий n -им нуклоном (див. рис. 1).

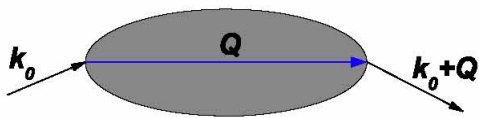


Рис. 1. Перетворення початкового імпульсу нуклона $\mathbf{k}_0$ в результаті M зіткнень; $\mathbf{Q} = \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}$ є повний переданий імпульс після M ефективних зіткнень, де $\mathbf{q}_n^{(m)}$ є переданий імпульс в окремому m -му зіткненні

Припустимо зараз, що головний внесок у двох-нуклонну амплітуду зіткнення дає пружне розсіювання. Початковий імпульс кожного нуклона із ядра A є $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_0 = (0, 0, k_{0z})$, в той час як початковий імпульс кожного нуклона із ядра B є $\mathbf{k}_b = -\mathbf{k}_0 = (0, 0, -k_{0z})$. В кожному окремому двочастинковому зіткненні виконуються закони збереження енергії та імпульсу, $\omega(\mathbf{k}_a) + \omega(\mathbf{k}_b) = \omega(\mathbf{p}_a) + \omega(\mathbf{p}_b)$, $\mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b = \mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b$, де $\mathbf{p}_a$ та $\mathbf{p}_b$ є початкові імпульси. Вважаємо, що частинки знаходяться на масовій поверхні, $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{m^2 + \mathbf{k}^2}$ (користуємось системою одиниць $\hbar = c = 1$). Таким чином, після першого зіткнення дві величини, наприклад $(\mathbf{p}_a)_x$ та $(\mathbf{p}_b)_x$, залишаються невизначеними і можуть розглядатися як такі, випадкові значення яких визначаються ймовірністю розсіювання. Якщо початковий імпульс є повністю визначений, то після трьох послідовних зіткнень імпульс стає повністю випадковим. Як результат, в послідовності пружних зіткнень після кожного третього пружного розсіювання переданий імпульс можна розглядати випадковою величиною.

В той же час при непружних зіткненнях рандомізація значень переданого імпульсу відбувається швидше. Дійсно, розглянемо як приклад нуклон-нуклонну реакцію з народженням n_π піонів: $N + N \rightarrow N + N + n_\pi \cdot \pi$. Цей процес приводить до рандомізації $[3(2 + n_\pi) - 4]$ ступе-

нів вільності, або d_p ступенів вільності на частинку стають випадковими, де $d_p = 3 - 4/(2 + n_\pi)$, і ми припускаємо, що усі частинки знаходяться на масовій поверхні. Наприклад, якщо $n_\pi = 2$ (див. фізичну діаграму зіткнення на рис. 2), то дві компоненти імпульсу кожної частинки після реакції стають випадковими, тобто в цьому процесі $d_p = 2$. Якщо $n_\pi \gg 1$, кількість випадкових ступенів вільності на одну частинку прямує до свого максимального значення $d_p = 3$. Таким чином, можна стверджувати, що при непружних зіткненнях рандомізація значень переданого імпульсу відбувається швидше аніж при пружному розсіюванні.

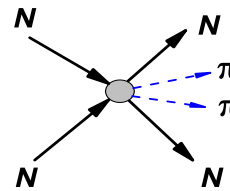


Рис. 2. Приклад непружного зіткнення двох нуклонів із народженням двох π -мезонів, $N + N \rightarrow N + N + \pi + \pi$

Для оцінки ефективної кількості зіткнень M ми повинні проаналізувати усі нуклонні зіткнення (фізичні діаграми) N_{coll} та отримати повну кількість випадкових ступенів вільності d_{tot} , що припадає на одну частинку внаслідок усіх реакцій перед фрізаутом, тобто нам необхідно знати $d_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{coll}}} d_p^{(i)}$. Тоді ефективна кількість зіткнень буде визначатися як $M = d_{\text{tot}}/3$. Як наслідок, ми вважаємо, що повна рандомізація переданого імпульсу $\mathbf{q}$ відбувається після кожного ефективного зіткнення; кількість ефективних зіткнень M визначається умовами конкретного експерименту.

Багаточастинкова функція розподілу для M -го ансамблю

Нашою метою буде побудова функції густини розподілу $f_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N})$ в імпульсному просторі, яка описує $2N$ нуклонів у кінцевому стані, після M зіткнень, що зазнала кожна частинка перед фрізаутом. Увесь розгляд будемо проводити у системі центра мас двох тотожних взаємодіючих ядер, тобто початковий повний імпульс в системі $A + B$ дорівнює нулю. Запишемо густину розподілу у вигляді

$$f_{2N} = C \tilde{f}_{2N}, \quad (3)$$

де C є стала нормування. Ненормована функція розподілу $\tilde{f}_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N})$ враховує запропонований механізм процесу з двох боків: по-перше, ми відслідковуємо усі зіткнення, що зазнає кожен нуклон, за допомогою інтегрування по випадкових значеннях переданого імпульсу, та, по-друге, ми фіксуємо повну енергію та повний імпульс в системі $2N$ нуклонів після фрізаута як це робиться для мікроканонічного ансамблю: $E_{\text{tot}} = \sum_{n=1}^{2N} \omega(\mathbf{k}_n)$. Це приводить до

$$\tilde{f}_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \delta\left(E_{\text{tot}} - \sum_{n=1}^{2N} \omega(\mathbf{k}_n)\right) \times \frac{dP_1}{V} \dots \frac{dP_{2N}}{V} \prod_{n=1}^N \left[(2\pi)^3 \delta^3\left(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0 - \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}\right) \right] \prod_{n=N+1}^{2N} \left[(2\pi)^3 \delta^3\left(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_0 - \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}\right) \right], \quad (4)$$

де V це об'єм, що є доступний для системи в координатному просторі. Тут ми припускаємо незалежність послідовних актів розсіяння, що приводить до незалежності випадкових значень окремих переданих імпульсів (підробиці наведені в [12]). Таким чином, ймовірність отримати деякий переданий імпульс n -ою частинкою в послідовності M зіткнень дорівнює

$$dP_n \equiv \prod_{m=1}^M J_m(\mathbf{q}_n^{(m)}) \frac{d^3 \mathbf{q}_n^{(m)}}{(2\pi)^3}, \quad (5)$$

$$\Omega_{2N}(E_{\text{tot}}) = \int d\tilde{k}_1 \dots d\tilde{k}_{2N} \tilde{f}_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) \Rightarrow C = \frac{1}{\Omega_{2N}(E_{\text{tot}})}, \quad (7)$$

де міра інтегрування в одночастинковому фазовому просторі має вигляд (в одиницях $\hbar$): $d\tilde{k}_n = V \frac{d^3 k_n}{(2\pi)^3}$.

Для обчислення статистичної суми ми зробимо перетворення Лапласа до функції густини станів (7) по відношенню до змінної E_{tot} . Як результат отримаємо статистичну суму канонічного ансамблю

$$Z_{2N}(\beta) = \int d\tilde{k}_1 \dots d\tilde{k}_{2N} \tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}), \quad (8)$$

де була визначена ненормована багаточастинкова функція розподілу

$$\tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \int_{E_{\text{min}}}^{\infty} dE_{\text{tot}} e^{-\beta E_{\text{tot}}} \tilde{f}_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}). \quad (9)$$

$$\tilde{f}_{2N}(E_{\text{tot}}; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \delta\left(E_{\text{tot}} - \sum_{n=1}^{2N} \omega(\mathbf{k}_n)\right) \prod_{n=1}^N \left[\int \frac{d^3 a_n}{V} e^{-i\mathbf{a}_n \cdot (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0)} [J(\mathbf{a}_n)]^M \right] \times \prod_{n=N+1}^{2N} \left[\int \frac{d^3 b_n}{V} e^{-i\mathbf{b}_n \cdot (\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_0)} [J(\mathbf{b}_n)]^M \right], \quad (11)$$

де

$$J(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} J(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (12)$$

є Фур'є-перетворення форм-фактора переданого імпульсу, що відповідає одиничному нуклон-нулонному зітк-

де густина розподілу переданого імпульсу в m -ому зіткненні визначається форм-фактором $J_m(\mathbf{q})$, коли

$$\int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} J_m(\mathbf{q}) = 1. \quad (6)$$

Надалі для простоти ми припускаємо незалежність розподілу переданого імпульсу від номера зіткнення, тобто $J_m(\mathbf{q}) \rightarrow \langle J_m(\mathbf{q}) \rangle = J(\mathbf{q})$.

Пронормуємо функцію густини розподілу таким чином, щоб вона одночасно визначала густину станів системи:

Далі ми визначимо функцію розподілу канонічного ансамблю

$$\mathbb{F}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \frac{1}{Z_{2N}(\beta)} \tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}). \quad (10)$$

Щоб обчислити $\mathbb{F}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N})$ спочатку трансформуємо (4). Якщо в (4) представити δ -функцію у вигляді інтеграла Фур'є по допоміжних змінних $\mathbf{a}_n$ та $\mathbf{b}_n$,

$$(2\pi)^3 \delta^3\left(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0 - \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}\right) = \int d^3 a_n e^{-i\left(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0 - \sum_{m=1}^M \mathbf{q}_n^{(m)}\right) \cdot \mathbf{a}_n},$$

врахувати визначення міри інтегрування (5), то ненормована густина розподілу (4) набуває вигляду

ненню. Ці інтеграли містять у собі усі передані імпульси $\mathbf{q}_n^{(m)}$. По-друге, враховуючи рівняння Eq. (11), для функцій розподілу $\tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N})$ із (9) можна отримати

$$\tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \prod_{n=1}^N \left[e^{-\beta \omega_n} \int \frac{d^3 a_n}{V} e^{-i\mathbf{a}_n \cdot (\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0)} [J(\mathbf{a}_n)]^M \right] \prod_{n=N+1}^{2N} \left[e^{-\beta \omega_n} \int \frac{d^3 b_n}{V} e^{-i\mathbf{b}_n \cdot (\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_0)} [J(\mathbf{b}_n)]^M \right]. \quad (13)$$

Визначимо "форм-фактор багатократного розсіяння" (M -форм-фактор)

$$I_M(\mathbf{B}) \equiv \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} [J(\mathbf{r})]^M. \quad (14)$$

Тоді (13) можна записати як

$$\tilde{\mathbb{F}}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \prod_{n=1}^N [e^{-\beta \epsilon_n} I_M(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_0)] \prod_{n=N+1}^{2N} [e^{-\beta \epsilon_n} I_M(\mathbf{k}_n + \mathbf{k}_0)]. \quad (15)$$

І в результаті ми отримаємо

$$\mathbb{F}_{2N}(\beta; \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2N}) = \prod_{n=1}^N f_a(\mathbf{k}_n) \prod_{n=N+1}^{2N} f_b(\mathbf{k}_n), \quad (16)$$

де

$$f_{a(b)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{Z_{a(b)}(\beta)} e^{-\beta \omega(\mathbf{k})} I_M(\mathbf{k} \mp \mathbf{k}_0), \quad (17)$$

$$Z_{a(b)}(\beta) = V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-\beta \omega(\mathbf{k})} I_M(\mathbf{k} \mp \mathbf{k}_0),$$

є одночастинкові функції розподілу та одночастинкові статистичні суми, відповідно, що відносяться до ядер "А" та "В".

Для великої кількості зіткнень M ми можемо обчислити інтеграл в (14) за допомогою метода сітлової точки. З цією метою спочатку представимо інтеграл у вигляді

$$I_M(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \int d^3 r e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} e^{M \ln J(\mathbf{r})}, \quad (18)$$

а потім розкладемо $\ln J(\mathbf{r})$ в ряд відносно значення $\mathbf{r} = 0$ з точністю до членів другого порядку включно:

$$\ln J(\mathbf{r}) \approx \ln J(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial_i J(\mathbf{r})}{J(\mathbf{r})} \Big|_{\mathbf{r}=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left[\frac{\partial_i \partial_j J(\mathbf{r})}{J(\mathbf{r})} - \frac{\partial_i J(\mathbf{r}) \partial_j J(\mathbf{r})}{(J(\mathbf{r}))^2} \right] \Big|_{\mathbf{r}=0} x_i x_j. \quad (19)$$

Врахуємо, що при двочастинковому зіткненні $J(-\mathbf{q}) = J(\mathbf{q})$, а також $J(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0} = 1$ (див. (6)) та

$$\partial_i J(\mathbf{r})|_{r=0} = 0, \quad \partial_i \partial_i J(\mathbf{r})|_{r=0} = -\delta_{ij} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} q_i^2 J(\mathbf{q}). \quad (20)$$

Тоді розклад (19) може бути записаний, як

$$\ln J(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \langle q_i^2 \rangle x_i^2, \quad \text{де } \langle q_i^2 \rangle \equiv \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} q_i^2 J(\mathbf{q}). \quad (21)$$

Рахуючи стандартний інтеграл $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-iQx - a^2 x^2) = \sqrt{\pi/a^2} \exp(-Q^2/4a^2)$, запишемо

$$I_M(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \prod_{j=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} dx_j e^{-iQ_j \cdot x_j - \frac{1}{2} M \langle q_j^2 \rangle x_j^2} = \frac{1}{V} \prod_{j=1}^3 \sqrt{\frac{2\pi}{M \langle q_j^2 \rangle}} e^{-\frac{Q_j^2}{2M \langle q_j^2 \rangle}}. \quad (22)$$

З іншого боку, якщо форм-фактор залежить тільки від модуля переданого імпульсу $|\mathbf{q}|$, то зручно обчислити інтеграл у правій частині (18) у сферичній системі координат

$$I_M(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \frac{2\pi i}{Q} \int_{-\infty}^{\infty} dr r e^{-iQr + M \ln J(r)} \quad (23)$$

$$\text{із } J(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{dq}{2\pi} q^2 J(q) \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta e^{iqr \cos \theta},$$

де $Q = |\mathbf{Q}|$ та $r = |\mathbf{r}|$. У цьому випадку розклад $\ln J(r)$ має вигляд

$$\ln J(r) \approx \ln J(r)|_{r=0} + \frac{\partial J(r)/\partial r}{J(r)}|_{r=0} r + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 J(r)/\partial^2 r}{J(r)} - \frac{(\partial J(r)/\partial r)^2}{(J(r))^2} \right]_{r=0} r^2. \quad (24)$$

Послідовне обчислення похідних дає

$$\partial J(r)/\partial r|_{r=0} = 0, \quad \partial^2 J(r)/\partial^2 r|_{r=0} = -\frac{1}{3} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} q^2 J(q) = -\frac{1}{3} \langle q^2 \rangle, \quad (25)$$

де $\langle q^2 \rangle$ є дисперсія переданого імпульсу. Таким чином, розклад (24) має вигляд $\ln J(r) \approx -\frac{1}{6} \langle q^2 \rangle r^2$ і ми отримаємо

$$I_M(\mathbf{Q}) \approx \frac{1}{V} \left(\frac{6\pi}{M \langle q^2 \rangle} \right)^{3/2} e^{-\frac{3Q^2}{2M \langle q^2 \rangle}} \quad (26)$$

$$\text{або } I_M(\mathbf{Q}) \approx \frac{8}{V} \alpha^{3/2} e^{-\alpha Q^2}, \quad \text{де } \alpha \equiv \frac{3}{2M \langle q^2 \rangle}.$$

В граничному випадку $M \rightarrow \infty$ співвідношення (17) та (26) дають результат

$$f_{a(b)}(\mathbf{k}) \rightarrow f_{\text{therm}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{z_{\text{therm}}(\beta)} e^{-\beta \omega(\mathbf{k})}, \quad (27)$$

$$z_{\text{therm}}(\beta) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-\beta \omega(\mathbf{k})}.$$

Зараз ми можемо побудувати одночастинкову функцію розподілу $f(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) = f_a(\mathbf{k}_a) f_b(\mathbf{k}_b)$, що походить із двох джерел в імпульсному просторі. Після усереднення з цим розподілом довільної функції від випадкових величин $W(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$ ми отримаємо

$$\langle W \rangle = \int \frac{d^3 k_a}{(2\pi)^3} \frac{d^3 k_b}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) f(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b). \quad (28)$$

Якщо $W(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) = \frac{1}{2} [\delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{k}_a) + \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{k}_b)]$, після усереднення ми отримаємо одночастинковий спектр, що

реалізується в системі, в якій усі частинки зазнають M зіткнень:

$$D_M(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2N} \frac{d^3 N}{d^3 p} \right)_M = \frac{1}{2} e^{-\beta \omega(\mathbf{p})} \left[\frac{I_M(\mathbf{p} - \mathbf{k}_0)}{z_a(\beta)} + \frac{I_M(\mathbf{p} + \mathbf{k}_0)}{z_b(\beta)} \right], \quad (29)$$

де $I_M(\mathbf{Q})$ визначено в (14). Таким чином, у відповідності до позначень (17) функції розподілу $D_M(\mathbf{p})$ можна також представити у вигляді

$$D_M(\mathbf{p}) = \frac{1}{2} [f_a(\mathbf{p}) + f_b(\mathbf{p})]. \quad (30)$$

Зокрема, для великої кількості зіткнень $D_M(\mathbf{p})$ є

$$D_M(\mathbf{p}) \approx \frac{e^{-\beta \omega(\mathbf{p})}}{2z(\beta)} \left[e^{-\frac{3(\mathbf{p} - \mathbf{k}_0)^2}{2M \langle q^2 \rangle}} + e^{-\frac{3(\mathbf{p} + \mathbf{k}_0)^2}{2M \langle q^2 \rangle}} \right], \quad (31)$$

$$\text{де } z(\beta) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-\beta \omega(\mathbf{k}) - \frac{3(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}{2M \langle q^2 \rangle}}.$$

Є очевидним, що спектр матиме дві особливості, які пов'язані із першим або другим ядром, відповідно. У відповідності до своєї структури він може бути названий як "дводжерельний одночастинковий спектр". Звичайно, що такий розгляд є достатньо умовний, адже після ядро-ядерного зіткнення немає ніякої фізичної можливості встановити, із якого саме із двох ядер походить зареєстрований нуклон.

Надалі ми будемо використовувати розподіли $D_M(\mathbf{p})$ (див. (29)) для опису спектрів нуклонів, що реєструються в релятивістських ядро-ядерних зіткненнях.

Сpektри нуклонів за рапідністю та за поперечною масою

Щоб отримати спектри за рапідністю та за поперечною масою перейдемо до нових змінних $(p_x, p_y, p_z) \rightarrow (\phi, m_{\perp}, y)$: $m_{\perp} = (m^2 + p_{\perp}^2)^{1/2}$, $p_{\perp}^2 = p_x^2 + p_y^2$,

$$\tanh y = \frac{p_z}{\omega(\mathbf{p})}; \quad \text{тоді } d^3 p = d\phi \omega(\mathbf{p}) m_{\perp} dm_{\perp} dy, \quad \text{де } \phi \text{ є азимутальний кут.}$$

У відповідності до (2), подвійний диференціальний переріз є (для спрощення тут розглядаються найбільш центральні зіткнення, які приводять до азимутальної симетрії)

$$\frac{d^2 N}{m_{\perp} dm_{\perp} dy} = 2\pi m_{\perp} \cosh y \left[\sum_{M=1}^{M_{\max}} C(M) D_M(m_{\perp}, y) + C_{\text{therm}} D_{\text{therm}}(m_{\perp}, y) \right]. \quad (32)$$

Тоді функції розподілу у просторі рапідності набувають вигляду

$$\Phi_M(y) \equiv 2\pi \cosh y \int_m^{\infty} dm_{\perp} m_{\perp}^2 D_M(m_{\perp}, y) \quad (33)$$

$$\text{із } \int dy \Phi_M(y) = 1.$$

А повний розподіл по рапідності, відповідно, є

$$\frac{dN}{dy} = \sum_{M=1}^{M_{\max}} C(M) \Phi_M(y) + C_{\text{therm}} \Phi_{\text{therm}}(y), \quad (34)$$

де

$$\Phi_{\text{therm}}(y) = \frac{2\pi \cosh y}{z_{\text{therm}}(\beta)} \frac{e^{-x}}{\beta^3 \cosh^3 y} (x^2 + 2x + 2) \quad (35)$$

$$\text{із } x = m\beta \cosh y \text{ та } z_{\text{therm}}(\beta) = 4\pi \frac{m^2}{\beta} K_2(m\beta).$$

Рівномірний розподіл переданого імпульсу

Зараз ми отримаємо кількісні результати у рамках запропонованого підходу. Відмітимо, що в ньому критичною величиною є форм-фактор $J(\mathbf{q})$, який може розглядатися як густина ймовірності (див. (6)) значень переданого нуклону імпульсу $\mathbf{q}$ в результаті окремого зіткнення. Тоді середнє значення довільної функції від переданого імпульсу $f(\mathbf{q})$ обчислюється звичайним у теорії ймовірностей чином, а саме

$$\langle f \rangle = \int d^3q / (2\pi)^3 f(\mathbf{q}) J(\mathbf{q}).$$

Для оцінки поведінки форм-фактора $J(\mathbf{q})$ ми провели дослідження середніх значень q_x^2 , q_z^2 та $q_\perp^2$, за допомогою програми UrQMD [10,11]. Результати обчислень наведені на рис. 3. Очевидно, що для центральних зіткнень є справедливою

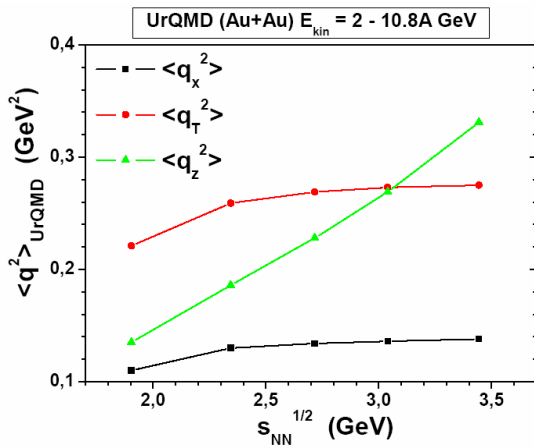


Рис. 3. Середнє значення квадрата переданого імпульсу в залежності від енергії зіткнення. Результати отримані за допомогою розрахунків UrQMD [10, 11] для найбільш центральних зіткнень для енергій AGS

Насправді застосування такої найпростішої моделі може вважатися спробою якісного опису розподілів нуклонів для енергій AGS.

Тут можна провести перетворення Фур'є для форм-фактора (14) у явному вигляді і отримати

$$J(x) = \frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x), \quad (37)$$

де $x \equiv r q_{\text{max}}$ та $r = |\mathbf{r}|$. Тоді M -форм-фактор $I_M(\mathbf{Q})$ (див. (14)) набуває вигляду

$$I_M(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{VQ} \int_0^\infty dr r \sin(Qr) \left[\frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right]^M, \quad (38)$$

де $Q = |\mathbf{Q}|$, $x = r q_{\text{max}}$.

За допомогою цих функцій ми маємо можливість обчислити парціальні розподіли $D_M(\mathbf{p})$ із (29)

$$D_M(m_\perp, y) = \frac{1}{2z(\beta)} e^{-\beta m_\perp \cosh y} [I_M(|\mathbf{p} - \mathbf{k}_0|) + I_M(|\mathbf{p} + \mathbf{k}_0|)], \quad (39)$$

де $\omega(\mathbf{p}) = m_\perp \cosh y$, $p_z = m_\perp \sinh y$,

$$|\mathbf{p} - \mathbf{k}_0| = \sqrt{m_\perp^2 - m^2 + (m_\perp \sinh y - k_{0z})^2}, \quad (40)$$

$$|\mathbf{p} + \mathbf{k}_0| = \sqrt{m_\perp^2 - m^2 + (m_\perp \sinh y + k_{0z})^2},$$

та

рівність $\langle q_x^2 \rangle = \langle q_y^2 \rangle$; також очікуваним є результат $\langle q_\perp^2 \rangle \approx 2\langle q_x^2 \rangle$. В той же час, результати, наведені на рис. 3, показують, що для енергій AGS середні значення $\langle q_z^2 \rangle$

та $\langle q_x^2 \rangle$ наближено співпадають або того самого порядку. Ми використаємо це твердження як базисне для формулювання найбільш спрощеної моделі: нехай форм-фактор $J(\mathbf{q})$ може бути обраний у вигляді рівномірного розподілу для переданого імпульсу всередині кулі скінченного радіусу q_{max} (див. рис. 4),

$$J(\mathbf{q}) = \frac{(2\pi)^3}{V_q} \theta(q_{\text{max}} - |\mathbf{q}|), \quad (36)$$

$$\text{де } V_q = \frac{4}{3} \pi q_{\text{max}}^3 \text{ та } \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} J(\mathbf{q}) = 1.$$

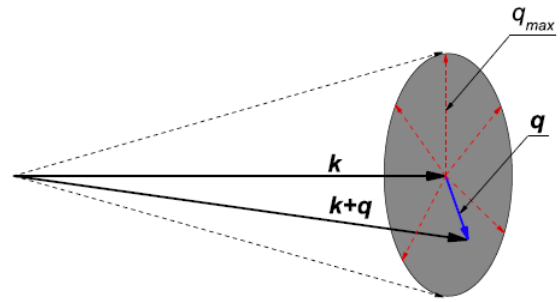


Рис. 4. Зміна імпульсу нуклона в результаті двочастинкового зіткнення; $\mathbf{k}$ – початковий імпульс, $\mathbf{q}$ – переданий імпульс, $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ – імпульс після зіткнення, q_{max} – максимальне припустиме значення модуля переданого імпульсу

$$z(\beta) = V \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} e^{-\beta \omega(\mathbf{p})} I_M(|\mathbf{p} - \mathbf{k}_0|). \quad (41)$$

Тепер ми використовуємо ці функції парціальних розподілів (39) для обчислення подвійного диференціального перерізу (32) та обчислення розподілів за рапідністю (33)-(34).

Для цієї простої моделі можна легко зв'язати значення q_{max} із середнім значенням квадрата переданого імпульсу

$$\langle \mathbf{q}^2 \rangle = \frac{3}{5} q_{\text{max}}^2. \quad (42)$$

Враховуючи значення $\langle \mathbf{q}^2 \rangle$ для енергій AGS, що отримані в розрахунках UrQMD [10,11] (див. рис. 3), ми отримаємо за допомогою (42) наступну оцінку: $q_{\text{max}} \approx 800 \text{ MeV}$. Окрім цього, для великої кількості зіткнень M функції розподілу $D_M(m_\perp, y)$ набувають вигляду

$$D_M(m_\perp, y) \approx \frac{e^{-\beta m_\perp \cosh y}}{2z(\beta)} \left[e^{\frac{5(\mathbf{p} - \mathbf{k}_0)^2}{2Mq_{\text{max}}^2}} + e^{\frac{5(\mathbf{p} + \mathbf{k}_0)^2}{2Mq_{\text{max}}^2}} \right] \quad (43)$$

$$\text{та } z(\beta) = \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} e^{-\beta \omega(\mathbf{p}) - \frac{5(\mathbf{p} - \mathbf{k}_0)^2}{2Mq_{\text{max}}^2}},$$

де $|\mathbf{p} - \mathbf{k}_0|$ та $|\mathbf{p} + \mathbf{k}_0|$ визначені в (40).

Отримання фізичної інформації із експериментальних даних

Із застосуванням розподілу за рапідністю (34) ми описуємо експериментальні дані по розподілу протонів в експерименті AGS (E802 Collaboration) [13]. Спочатку виділяється параметр нахилу β із подвійного диференціального перерізу у цьому експерименті, а потім він застосовується для опису термального розподілу. Дані для протонів є зручними з тієї причини, що є відомим точно значення початкового імпульсу для кожного нуклона k_{0z} .

Відмітимо, що у випадку малої кількості експериментальних точок N_{exp} система функцій $\Phi_M(y)$ стає неповною ($N_{\text{exp}} < M_{\text{max}} + 1$). Для обрання єдиним чином конфігурації шуканих параметрів $C(M)$ ми використовуємо метод максимуму ентропії [14, 15].

Підгонка здійснюється за допомогою програми MINUIT, змінними параметрами є $C(M)$ та C_{therm} . Отримані теоретичні результати наведені на рис. 5. Суцільна крива демонструє результати підгонки із повним $\chi^2 = 13.3$. Штрихові криві, що відмічені різними значеннями M , представляють парціальні внески від кожного з ансамблів $C(M)\Phi_M(y)$. Термальний розподіл представлений у центральному регіоні штриховою горбоподібною кривою. Значення отриманих параметрів

при виборі $T = 1/\beta = 280$ MeV представлені в таблиці 1. Усі розрахунки проводились у с.ц.м. двох ядер.

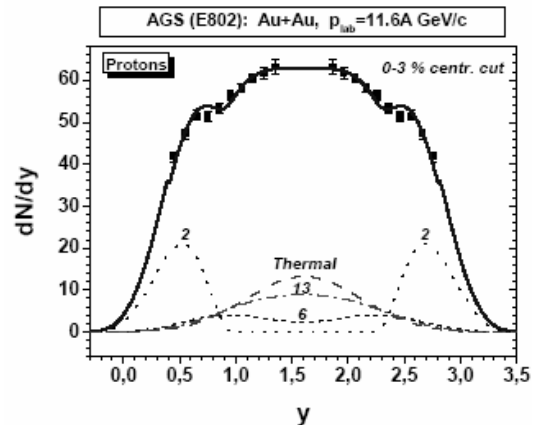


Рис. 5. Результат підгонки (суцільна крива) [13] у розподілі за рапідністю. Штрихові криві, що помічені числами M , демонструють парціальні внески окремих ансамблей $C(M)\Phi_M(y)$, термальний внесок представлений центральною горбоподібною пуктирною кривою

Таблиця 1

$C(1)$	$C(2)$	$C(3)$	$C(4)$	$C(5)$	$C(6)$	$C(7)$	$C(8)$	$C(9)$	$C(10)$	$C(11)$	$C(12)$	$C(13)$	C_{therm}
1.3	23.2	4.7	5.3	6.6	8.2	9.5	10.6	11.6	12.3	12.9	13.5	13.9	16.6

В результаті кожний коефіцієнт $C(M)$ показує нам кількість протонів, що прийняли участь у M ефективних зіткненнях, або кількість протонів у відповідному ансамблі. Наприклад, ансамбль для $M = 12$ ефективних зіткнень складається із 13.5 протонів, тобто $C(12) = 13.5$. Важливим також тут є те, що $C_{\text{therm}} = 16.6$; це означає, що приблизно сімнадцять протонів з'являються із термального джерела, що складає приблизно 11% (одинадцять відсотків) від усіх протонів. Максимальна кількість зіткнень $M_{\text{max}} = 13$ була визначена із розрахунків UrQMD [10,11] із використанням методів Монте-Карло.

Ми припускаємо, що термальне джерело має цілком інше походження, воно не може з'явитися в результаті тільки адронних реакцій нуклонів, які теж приводять до рандомізації і наступній ізотропізації імпульсів нуклонів. Термальне джерело з'являється як прояв процесів із дуже великою кількістю ступенів вільності. Нам є відомий лише один кандидат на цю роль: це є кварк-глюонна плазма, яка з'являється при зіткненні нуклонів у присутності щільної речовини. Багато-партонна система, що утворюється у цих зіткненнях, складається із великої кількості глюонів і кварків. Імпульси усіх кварків і глюонів можуть вважатися повністю випадковими і термалізованими вже через характерний час $\tau_{\text{therm}} = 0.6$ фм/с [16], тобто практично із самого початку в масштабі часу ядро-ядерного зіткнення. Таким чином, протони, що походять із термального джерела, можуть слугувати індикатором присутності у фазі QGP, і ми можемо визначити нуклонну потужність QGP P_{qgp} , як відношення кількості протонів із термального джерела C_{therm} до повної кількості протонів:

$P_{\text{qgp}} \equiv C_{\text{therm}}/N_P^{\text{(participants)}}$. Наприклад, у наших розрахунках була отримана така оцінка при зіткненні $Au + Au$ в експерименті [13] при 0-3% центральності: $P_{\text{qgp}} \approx 11\%$.

Обговорення та підсумки

Початкове припущення запропонованого підходу міститься в рівнянні (1): ми пропонуємо розділити усі зареєстровані нуклони на дві групи у відповідності до їх походження. Перша група складається із існуючих із самого початку нуклонів, що пройшли через ланцюг послідовних зіткнень, та друга група утворена нуклонами, що народилися із QGP. Останню ми розглядаємо як джерело повністю термалізованих нуклонів, що реєструються у с.ц.м. при зіткненні ядер. При цьому запропонована модель може бути застосована для опису експериментів AGS та SPS із низькими енергіями, коли є відносно малою кількістю народжуваних нуклон-антинуклонних пар.

Друге припущення полягає у повній незалежності переданого імпульсу у низці послідовних зіткнень нуклонів:

$$J(\mathbf{q}^{(1)}, \dots, \mathbf{q}^{(M)}) = \prod_{m=1}^M J_m(\mathbf{q}^{(m)}).$$

Одночасно робиться додаткове спрощуюче припущення про незалежність параметрів розсіювання від номеру зіткнення:

$$J_m(\mathbf{q}) \Rightarrow \langle J_m(\mathbf{q}) \rangle = J(\mathbf{q}).$$

Наступне третє припущення полягає в тому, що усі нуклони першої групи ми розділяємо на окремі ансамблі у відповідності до кількості ефективних зіткнень M , див. (1). Фізичним підґрунтям цього припущення є просторова обмеженість багатонуклонної системи.

Ми параметризуємо часову вісь кількістю зіткнень між окремими нуклонами $M = \langle v \rangle t$, де $\langle v \rangle$ є середня частота зіткнень та t є часовий інтеграл. Якщо розглядати залежність функцій розподілу (29) або (31) від змінної M , то можна вважати що це є функції нерівноважного розподілу ($M \propto \text{час}$). Як можна бачити із (31), збільшення M ефективно приводить до розподілу Больцмана (для збереження простоти в роботі це питання залишається тільки окресленим). Коли кількість зіткнень M зафіксована, це означає, що процес термалізації зупинився в момент часу, коли частинки зазнали тільки M зіткнень, їх розподіл за імпульсами заморожений та відбулася тільки часткова термалізація системи. Таким чином, рівень термалізації та ізоτροпізації залежить від кількості ефективних зіткнень M , яка визначається, по-перше, часом життя системи або, що є більш точним, кількістю фізичних зіткнень на одну частинку N_{coll} , і, по-друге, рівнем рандомізації переданого імпульсу у кожному фізичному зіткненні.

Насправді у рамках запропонованої модулі ми отримали картину, що є схожою на дискретну "модель фаєрбола", де кожний фаєрбол отожднюється із окремим ансамблем зіткнень. Нагадаємо, що відповідно до моделі фаєрбола [17] вісь рапідності заселена термалізованими фаєрболами і ця заселеність описується густиною розподілу $\rho(y_h)$, що звичайно має форму гауссіана. Тут змінна y_h є "колективною" рапідністю окремого фаєрбола і визначається колективною (гідродинамічною) швидкістю частинок, що утворюють фаєрбол.

Насправді результати розрахунків запропонованої моделі суттєво залежать форм-фактора $J(q)$, який є ніщо інше як густина ймовірностей знайти конкретне значення q переданого імпульсу в окремому зіткненні.

В якості ілюстрації та найпростішої моделі ми використали форм-фактор у вигляді рівномірного обмеженого розподілу переданого імпульсу

$$J(q) = \frac{(2\pi)^3}{V_q} \theta(q_{\max} - |q|),$$

де $V_q = \frac{4\pi}{3} q_{\max}^3$ (див. рис. 4).

Максимальна кількість зіткнень (реакцій) $M_{\max}$ вважається обмеженою і визначається умовами експерименту: кількістю нуклонів A , початковою енергією та центральною. За допомоги транспортної моделі UrQMD [10,11] для експерименту AGS при умові (Au+Au, 11.6A GeV/c, 0-3% центральності) [13] було знайдено значення $M_{\max} = 13$. Параметр нахилу $T = 280$ MeV був знайдений із термального розподілу протонів у спектрах $m_{\perp}$.

Була проведена підгонка параметрів $C(M)$ для розподілу за рапідністю експериментальних даних для протонів [13]; отримані значення наведені в таблиці 1 і дають кількість протонів у кожному із ансамблів. Значення кількості протонів C_{therm} , що утворилися із QGP, дає можливість обчислити нуклонну "потужність QGP" P_{qgp} , тобто оцінити кількість кварк-глюонної плазми, що народжується в ядро-ядерних зіткненнях. Ми знайшли, що за умов AGS [13] є така оцінка: $P_{qgp} \approx 11\%$.

Суцільні криві на рис. 6 представляють оцінки спектрів $m_{\perp}$, що обчислені у відповідності до рівняння (32), де при розрахунках були використані ті самі значення коефіцієн-

тів $C(M)$ (див. табл. 1), які були отримані в результаті підгонки даних по dN/dy . Із результатів, що представлені на рис. 5, можна зробити висновок, що головний внесок в розподіл при малих значеннях рапідності (у лабораторній системі) дають ансамблі із малим значенням M . Наприклад, для конкретного експерименту [13] окремий розподіл для $M = 2$ у рівнянні (34) визначає експериментальний розподіл у вікні рапідності $0.4 \leq y \leq 0.6$. Відмітимо, що у цій області значень рапідності внеском термального джерела практично можна знехтувати. Таким чином, можна зробити висновок, що запропонована модель задовільно буде описувати спектри $m_{\perp}$ навіть у тих областях, де термальний внесок відсутній і спектр визначається тільки перерозсіяними нуклонами.

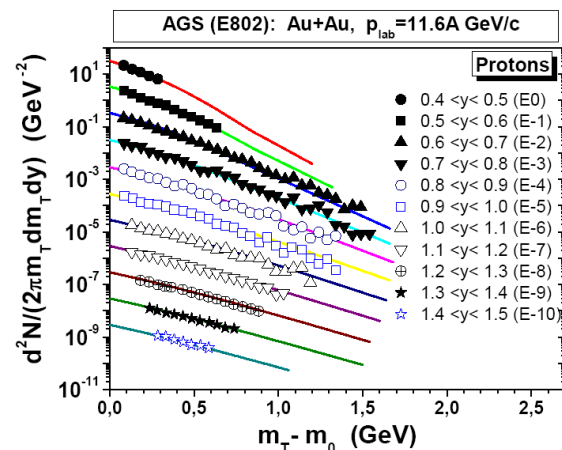


Рис. 6. Суцільні криві представляють результати обчислення $m_{\perp}$ -спектрів, що отримані у відповідності до (32). При обчисленнях використані ті самі значення коефіцієнтів $C(M)$, що були отримані в результаті підгонки даних dN/dy . Експериментальні дані взяті із [13]

Це дає можливість сподіватися, що модель може бути застосована і для інших експериментів та задач.

Подяки

Д.А. висловлює подяку А. Ребану, С. Мровчинському та К. Тучину за корисні та заохочувальні обговорення. Д.А. частково був підтриманий у рамках програми "Фундаментальні властивості фізичних систем за екстремальних умов" (Секція фізики та астрономії НАН України).

1. R. Baier, A. H. Mueller, D. Schiff and D. T. Son, Phys. Lett. B **539**, 46 (2002); D. Molnar and M. Gyulassy, Nucl. Phys. A **697**, 495 (2002).
2. A. El, Z. Xu and C. Greiner, Thermalization of a color glass condensate and review of the "Bottom-Up" scenario. arXiv:0712.3734v1.
3. A. Rebhan, P. Romatschke, M. Strickland, Apparent Hard-Loop Dynamics of Non-Abelian Plasma Instabilities. arXiv:hep-ph/0412016v3.
4. S. Mrowczynski, Thermalization vs. Isotropization and Azimuthal Fluctuations. arXiv:hep-ph/0506179v2.
5. P. Arnold, G.D. Moore, Apparent Non-Abelian Plasma Instabilities for Extreme Anisotropy. arXiv:nucl-th/0706.0490v1.
6. D. Kharzeev, Quantum Black Holes and Thermalization in Relativistic Heavy Ion Collisions. arXiv:hep-ph/0511354v1.
7. P. Castorina, D. Kharzeev, H. Satz, Thermal Hadronization and Hawking-Unruh Radiation in QCD arXiv:0704.1426.
8. L. D. Landau, Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz., **17**, 51 (1953).
9. M. Gyulassy, nucl-th/0403032; J. I. Kapusta, nucl-th/0705.1277.
10. S. A. Bass, M. Belkacem, M. Bleicher et al., Prog. Part. Nucl. Phys. **41**, 225 (1998);
11. M. Bleicher, E. Zabrodin, C. Spieles et al., J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **25**, 1859 (1999).
12. D. Anchishkin, S. Yezhov, arXiv: 0802.0259.
13. L. Ahle et al. (E802 Collaboration), Phys. Rev. C **60**, 064901 (1999).
14. L.M. Soroko, Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei, V.12, No. 3, p. 754-795 (1981) [in Russian].
15. A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, Fourth ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
16. A. Adil and M. Gyulassy, arXiv:nucl-th/0709.171.
17. F. Becattini, J. Cleymans, arXiv:hep-ph/0701029.

Надійшла до редколегії 10.03.09

УДК 535.37; 535.58

Н. Башмакова, інж.

ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОЇ РІДИНИ (БАР) "ЧИСТОТІЛ" ТА ПРЕПАРАТУ АМІТОЗИН МЕТОДАМИ ОПТИЧНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Досліджено спектральні властивості БАРу чистотіл – біологічно активної рідини та амітозину – препарату на основі чистотілу методами оптичної спектроскопії. Отримано та проаналізовано електронні спектри поглинання, збудження флюоресценції та флюоресценції у вільному стані і при додаванні ДНК, а також спектри КРС. Виявилось, що спектри поглинання і флюоресценції БАРу "Чистотіл" та амітозину подібні, в той час як спектри КРС для них кардинально відрізняються. Припускається подібність терапевтичної дії цих препаратів, проте для підтвердження цього потрібні подальші дослідження препаратів крім фізичних, біологічними методами.

Spectral properties of the biologically active liquid BAL "Celandine" and amitozine – drug from Chelidonium majus – were studied by the optical spectroscopy methods. The electron spectra of absorption, fluorescence excitation and fluorescence have been obtained and analyzed for free alkaloid and the mixture with the DNA, as well the Raman spectra. It was found that the absorption and fluorescence spectra of BAL "Celandine" and amitozine are similar, whereas its Raman spectra are very dissimilar. It is assumed the similar therapeutic action of the drugs but it must be confirmed by the biologic and medicine studying, besides physical.

Вступ. Широке застосування в лікуванні та профілактиці багатьох захворювань відіграють лікарські препарати рослинного походження. Оскільки вироблені рослинами біологічно активні речовини є продуктами метаболізму в живому організмі, то велика кількість цих продуктів природно включається в біохімічні та інші, життєво важливі процеси в організмі людини, порівняно з синтетичними препаратами [3].

Важливим аспектом дії таких біологічно активних речовин на організм людини є їхня взаємодія з ДНК. В останні роки інтенсивні дослідження проводять по взаємодії рослинних алкалоїдів, а також препаратів на їх основі, з нуклеїновими кислотами.

БАР (біологічно активна рідина) – внутрішньоклітинна та міжклітинна рідина, екстрагована з рослин методом вакуумної сублімації. Вакуум-конденсаційна технологія екстрагування біологічно активної рідини при температурі 36-38°C дозволяє максимально зберегти вихідні властивості рослин (96-98%). [3]

Амітозин – протипухлинний та імуномодуючий препарат, отриманий шляхом алкілювання суми алкалоїдів чистотілу тиотетом [9]. Амітозин проявляє антиміотичну активність, подібну алкалоїдам чистотілу, але його протипухлинна дія перевищує сумарний ефект від дії алкалоїдів чистотілу, має більшу специфічність і меншу токсичність; вибірково накопичується в ракових клітинах [8]. Протипухлинні властивості амітозину пов'язують з його здатністю утворювати комплекси з ДНК [5,16].

Раніше в роботі [2] вивчалися антимікробні, проти-запальні, імуномодуючі, репаративні та інші властивості біологічно активної рідини (БАР) з різних рослин. Властивості води, яка міститься в біологічних зростках, суттєво відрізняються від властивостей звичайної води. В живих об'єктах вода – це неоднорідна субстанція, яка своїми фізико-хімічними та біологічними властивостями суттєво відрізняється від звичайної питної води. "Вода формує єдину систему зі структурними елементами, в яких стають можливими електронні збудження стани, дуже малоімовірні без неї... Вода – невід'ємна частина живої машини, а не просто її середовище; водні структури та їх взаємодія з електронними збудженнями тісно пов'язані з самою суттю "живого стану" (А. Сент-Дьєрдьї [10, с. 55]).

Встановлено, що БАРИ не викликають мутацій та геномодуляцій, мають радіопротекторні властивості. Частково таку дію біологічно активних рідин пов'язують з їх антиоксидантними властивостями. Також визначався ступінь структурованості БАРів за формулою $K_S = C_p / S$ (C_p – теплоємність за сталого тиску, S – ентропія). Якщо значення $K_S > 1$, то рідина структурована, якщо $K_S < 1$, то ні. Було показано, що коефіцієнт структу-

рованості природної води при температурі 0° – 1.2, дегазованої води – 1.4, талої – 1.3. При температурі 30-40 °C для природної води він стає близько 1, для дегазованої – 1.2, для талої – 1.1, а при ~100° C $K_S \leq 1$, тобто вода перестає бути структурованою. Проте ступінь структурованості БАРів становить ~1.5-1.6 при 0°C та 1.2-1.3 при 100°C, що свідчить про високу впорядкованість цих біологічно активних рідин [2].

В цій роботі методами оптичної спектроскопії досліджувались спектральні властивості БАРу "Чистотіл" та амітозину – препаратів на основі чистотілу. Отримано та проаналізовано електронні спектри поглинання, збудження флюоресценції та флюоресценції (ФЛ) у вільному стані і при додаванні ДНК, а також спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС).

Приготування розчинів та методика експерименту.

Використовувались БАРИ "Чистотіл" та "Горобина" ("Даніка", Харків) – як оригінальні біологічно активні, так і в розведенні водою для ін'єкцій 1:5, 1:25.

Амітозин (А. Потопальский, ІМБГ НАН України), молярна маса 1248 г/Моль, водний розчин. В його складі наявні 60 % тіофосфамідних похідних алкалоїдів протопінової та хелідонінової груп (протопін, гомохелідонін, метоксихелідонін, хелеритрин), біля 20-25 % похідних алкалоїдів групи берберину (берберин, коптинин), 15-20 % складають тіофосфамідні похідні алкалоїдів групи сангвінаріну та стиліопіну [9].

Використовувалась ДНК еритроцитів курчат, молярна маса ~40000 кДа (виробник "Sera", Німеччина). Для коректного дослідження важливою була чистота води, яка, в залежності від наявних домішок, люмінесцює в актуальних для даного дослідження областях 350-360 нм та 410-430 нм. Автори [14] припускають, що існування власної люмінесценції води зумовлено утворенням квазігранок з різним типом симетрії. В квазігранках виникають різні типи дефектів – самостійні, а також під дією забруднень та інших факторів – з характерним типом спектру ФЛ. За даними [11], а також нашими, серед кількох видів дистильованої води, найчистішою виявилась вода для ін'єкцій в ампулах. Тому в роботі для розведення препаратів була використана вода для ін'єкцій в ампулах (фірма "Дарниця").

Оптичне поглинання та люмінесценція. Спектри оптичного поглинання реєструвались за допомогою спектрофотометра "Specord UV VIS". Спектральне розділення становило 1 нм. Спектри флюоресценції реєструвались на флюорометрі "Cary Eclipse". Ширина щілини становила 5 нм, що забезпечує достатню роздільну здатність для даних експериментів. Використовувались стандартні кварцеві кювети товщиною 1 см. Виміри проводили за кімнатної температури.

Спектри комбінаційного розсіяння світла. Реєстрація спектрів комбінаційного розсіяння світла проводилась за кімнатної температури. Застосовувалась методика з 90-градусною геометрією на базі подвійного монохроматора ДФС-24 (роздільна здатність $1,5 \text{ см}^{-1}$) та лазерів ЛГН-503 з довжинами хвиль 4880 А, 5145 А та 6471 А.

Оптична мікроскопія. Структурні особливості зразків вивчались за допомогою поляризаційного мікроскопа NU-2E "Karl Zeiss". Краплю досліджуваної речовини поміщали на предметне скло і після випаровування води при кімнатній температурі аналізувалась структура мікрокристалів, які утворились.

Результати експерименту.

Поглинання. Спектр поглинання БАРу "Чистотіл" (рис. 1а) містить інтенсивну короткохвильову смугу з максимумом при $\sim 225 \text{ нм}$, а також складну менш інтен-

сивну смугу в області 250-290 нм. При додаванні ДНК смуга 225 нм практично не змінюється, в довгохвильовій смугі має місце перерозподіл інтенсивностей і положень локальних максимумів, проявляється смуга поглинання ДНК при 260 нм.

Зауважимо, що оптична густина (поглинання) для БАРу "Чистотіл" в області 200-250 нм виявилась дуже велика, тому для вимірювання спектру поглинання БАРу "Чистотіл" в стандартних кварцевих кюветах товщиною 1 см, досліджувана речовина була розведена водою для ін'єкцій у співвідношенні 1:25. Таке сильне поглинання можна пояснити тим, що при технології вакуумної сублімації в умовах температур 30-40°C з чистотілу можуть випаровуватись летючі речовини, які потім конденсуються разом з водою. Також в цей розчин може потрапити незначна кількість алкалоїдів чистотілу.

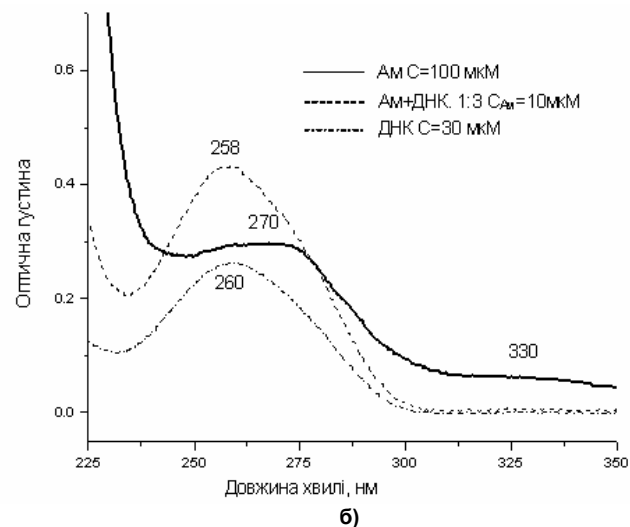
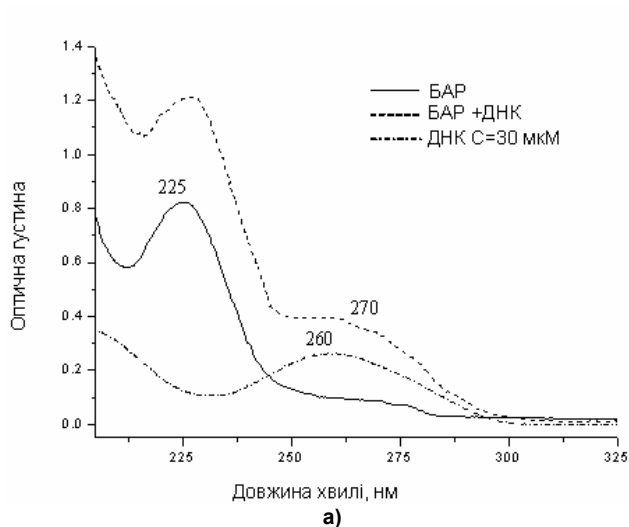


Рис. 1. Спектри поглинання БАРу "Чистотіл" (а) та амітозину (б).

Спектр поглинання амітозину (рис. 1б) подібний до спектру поглинання БАРу "Чистотіл": є інтенсивна смуга $\sim 212 \text{ нм}$ (на рис. не показано), а також слабші більш довгохвильові смуги $\sim 250-290 \text{ нм}$ та $\sim 320-340 \text{ нм}$. При додаванні ДНК короткохвильова смуга змінюється слабо, взаємодія препарату з ДНК, як і для БАРу "Чистотіл", проявляється в основному, в перерозподілі інтенсивностей складної довгохвильової смуги (рис. 1б). Внаслідок складної багатокомпонентної структури препаратів природу смуг поглинання визначити важко, проте можна припустити, що значний вклад в смугу поглинання амітозину $\sim 250-270 \text{ нм}$ вносить поглинання берберину та сангвінаріну [1], які є одними з його основних алкалоїдів; ця ж смуга чітко проявляється в спектрі поглинання БАРу "Чистотіл".

Короткохвильова смуга, очевидно, обумовлена сукупною дією всіх алкалоїдів – складників досліджуваних препаратів – оскільки всі вони поглинають в цій області.

Таким чином, спектри поглинання амітозину та БАРу "Чистотіл" в області 230-325 нм подібні в основних своїх рисах.

Флюоресценція. Спектр флюоресценції (рис. 2а) БАРу "Чистотіл" міститься в області 280-500 нм і складається із складної смуги з максимумом при 330 нм та нерозділеною структурою в довгохвильовій області смуги (збудження 285 нм). При більш довгохвильовому збудженні (310 нм) має місце перерозподіл інтенсивностей смуг ФЛ: короткохвильова компонента з максимумом при 330 нм спадає, при цьому чіткіше проявляються довгохвильові смуги з максимумами при ~ 375 та $\sim 420 \text{ нм}$. При додаванні ДНК спектри ФЛ істотно не змінюються: зсувів максимумів ФЛ не зафіксовано; інтен-

сивність ФЛ суміші дещо нижча, а при зростанні λ_{36} інтенсивності ФЛ чистого препарату та його суміші з ДНК вирівнюються. Цей ефект може бути зумовлений перепоглинанням ДНК.

Зазначимо, що з часом спектри поглинання та флюоресценції БАРу чистотіл дещо змінюються: наприклад, після двох місяців зберігання з'являється та стає інтенсивнішим додатковий максимум ФЛ при $\sim 400 \text{ нм}$; є і інші зміни, які ми тут не аналізуємо.

Спектр ФЛ амітозину (рис. 2б) також складається зі складної смуги з основним максимумом 330 нм та довгохвильовою структурою; інтенсивність залежить від λ_{36} – при збільшенні λ_{36} інтенсивність смуги 330 нм зменшується, проявляються довгохвильові смуги.

Спектри ФЛ амітозину – внаслідок багатокомпонентності – аналізувати досить складно, проте видно, що в них проявляється дія окремих важливих алкалоїдів – берберину, сангвінаріну, хелідоніну та ін. Основний вклад у випромінювання короткохвильової смуги ФЛ амітозину – 330 нм найімовірніше дає алкалоїд хелідонін (326 нм) [1], крім того спектри збудження смуги 330 нм амітозину та 326 нм хелідоніну дуже схожі (рис. не наведено). В довгохвильових компонентах ФЛ амітозину проявляються смуги, характерні для берберину ($\sim 315-325 \text{ нм}$, 550 нм при довгохвильовому збудженні) та сангвінаріну (420 нм). Дослідженню взаємодії цих окремих алкалоїдів з ДНК присвячено багато робіт, зокрема, і наші [1; 15, див також бібліографію в них]. Дія цих алкалоїдів на ДНК різна – зв'язування через процес інтеркаляції (берберин та сангвінарін), апоптична дія на клітину в цілому (хелідонін), інші.

При додаванні ДНК в спектрі ФЛ амітозину спостерігаються зміни при довгохвильовому збудженні, а саме – суттєво змінюється спектр збудження (з'являється інтенсивна смуга в області 360 нм); крім того, інтенсивність спектру ФЛ амітозину при додаванні ДНК зросла в кілька разів (різний коефіцієнт зростання для різної довжини хвилі збудження). При короткохвильовому збудженні (менше 300 нм) зміни інтенсивності аналізувати складно через перепоглинання ДНК.

З порівняння спектрів ФЛ БАРу чистотіл зі спектрами амітозину (рис. 2) видно їх подібність. При цьому вигляд спектрів, положення максимумів смуг ФЛ як БАРу чистотіл

так і амітозину залежить від $\lambda_{\text{зб}}$. Детально пояснити механізми змін важко, можна лише вказати на досить очевидні причини – ці дві речовини є складними багатокомпонентними сполуками. Тому при зміні умов збудження починає домінувати механізм збудження певної компоненти (тобто певного алкалоїду) – і в умовах конкуренції механізмів ФЛ положення максимумів та інтенсивність смуг випромінювання змінюється. З тієї ж причини – багатокомпонентності – важко аналізувати і зміни в спектрах препаратів при додаванні ДНК – в них проявляється результат взаємодії ДНК з окремими алкалоїдами, а спектральні прояви цього можуть бути і протилежними.

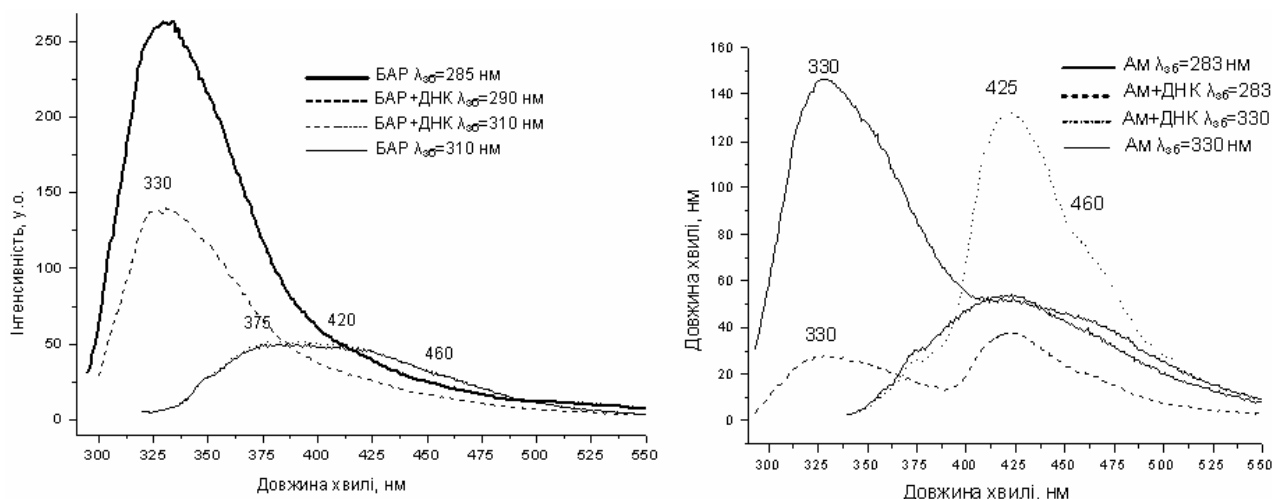


Рис. 2. Спектри флюоресценції БАРу "Чистотіл" (а) та амітозину (б) та їх сумішей з ДНК.
 $C_{\text{Am}}=100\text{мкМ}$; $C_{\text{ДНК}}=300\text{мкМ}$, БАР "Чистотіл" без розведення

Спектри збудження амітозину та БАРу "Чистотіл" для основної смуги 330 нм подібні (рис. не наведено), що свідчить про одні ж і ті самі центри люмінесценції.

Зауважимо, що спектри ФЛ та поглинання БАРу "Горобина" відрізняються від спектрів БАРу "Чистотіл", тобто схожість БАРу чистотіл та препарату амітозин не випадкова, що могло би бути, зважаючи на багатокомпонентність препаратів.

Спектри КРС. В спектрі КРС БАРу "Чистотіл" (рис. 3) проявились всі характерні для води моди: ін-

тенсивна широка складна смуга $\sim 3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням зв'язків О-Н молекул (валентна смуга – ВС); смуга $\sim 1640\text{ см}^{-1}$, обумовлена деформаційними коливаннями групи Н-О-Н; дуже широка, але зі слабкою інтенсивністю смуга $\sim 2100\text{ см}^{-1}$, яка є копією "асоційованої" смуги льоду. Вона, імовірно, утворена обертонами міжмолекулярних мод, або є комбінацією смуги 1640 см^{-1} та міжмолекулярної моди, або одночасно і тим і іншим.

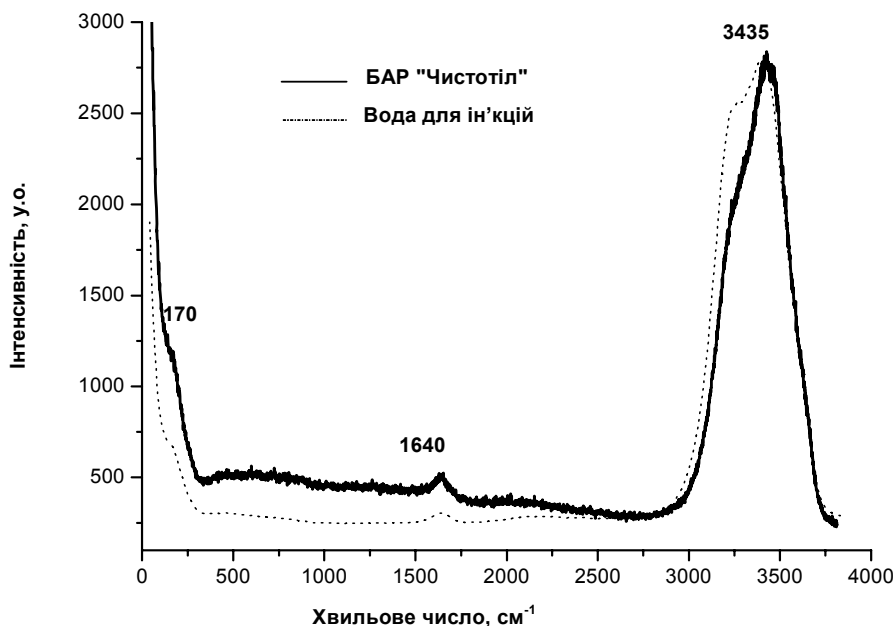


Рис. 3. Спектр КРС БАРу "Чистотіл" та води для ін'єкцій (збудження 5145 А)

Ще дві широкі слабоінтенсивні смуги в області $300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (які традиційно відносять або до молекулярних лібрацій, або до деформаційних мод тетраедричних молекулярних комплексів з молекул води), в БАРі "Чистотіл" мають максимуми приблизно на ~ 450 та $\sim 760\text{ см}^{-1}$. Також в спектрах різних вод та водних розчинів завжди проявляється низькочастотна мода при $\sim 200\text{ см}^{-1}$ на релівському крилі, що відповідає валентним О-О модам, або ж [4] ТО-коливаннями сітки водневих зв'язків води як колективізованої системи.

В цілому, порівнюючи раманівські спектри БАРу "Чистотіл" та хімічно чистої води (вода для ін'єкцій) (інтенсивність валентної смуги БАРу та амітозину пронормована для коректного порівняння) можна відмітити такі загальні закономірності:

- ✓ напівширина та інтенсивність валентної смуги в біологічно активних рідинах дещо менша, ніж для дистилату (за рахунок зниження інтенсивності низькочастотних компонент смуги);

- ✓ фон розсіяння більший в спектрі КРС БАРу при нижчій в цілому інтенсивності спектру;

- ✓ якщо у порівняння включити також спектри КРС ряду природних питних та техногенно оброблених вод різного рівня структурної впорядкованості, а також фруктових та овочевих соків, досліджених в роботах [6; 12], то можна побачити, що спектр КРС БАРу "Чистотіл" дуже

подібний до спектрів КРС природних питних вод з порівняно високим рівнем структурованості, характерним для живих систем. В усякому разі структурованість БАРу вища, ніж "простих" хімічно чистих вод, про що свідчать, зокрема, смуги в області до 1000 см^{-1} . Більш глибокі висновки на даному етапі зробити важко із-за відсутності надійних однозначних інтерпретацій коливальних мод, характерних для раманівських спектрів води.

Спектри КРС амітозину надійно отримати не вдалося із-за дуже інтенсивної люмінесценції розчину: на фоні широкої інтенсивної смуги люмінесценції окремі коливальні моди не проявляються; в цілому спектр непридатний до аналізу.

Кристаллооптичні дослідження. На рис. 4а,б показано зображення краю висушеної краплі БАРу "Чистотіл" та амітозину в поляризованому світлі. Аналізуючи кристалічні утворення, присутні в цих двох препаратах можна помітити, що в краплі амітозину (рис. 4б) наявні голкоподібні мікрокристалики алкалоїдів, описані в [7], в БАРі "Чистотіл" таких мікрокристаликів не помічено, що свідчить про дуже малу концентрацію алкалоїдів в розчині. Проте кристалічні утворення на краю краплі БАРу "Чистотіл" свідчать про наявність дисиметрії в системі, а це, за законом Пастера-Кюрі-Вернадського, є ознакою "живого". Формування такого типу структури підтверджує квазікристалічний стан

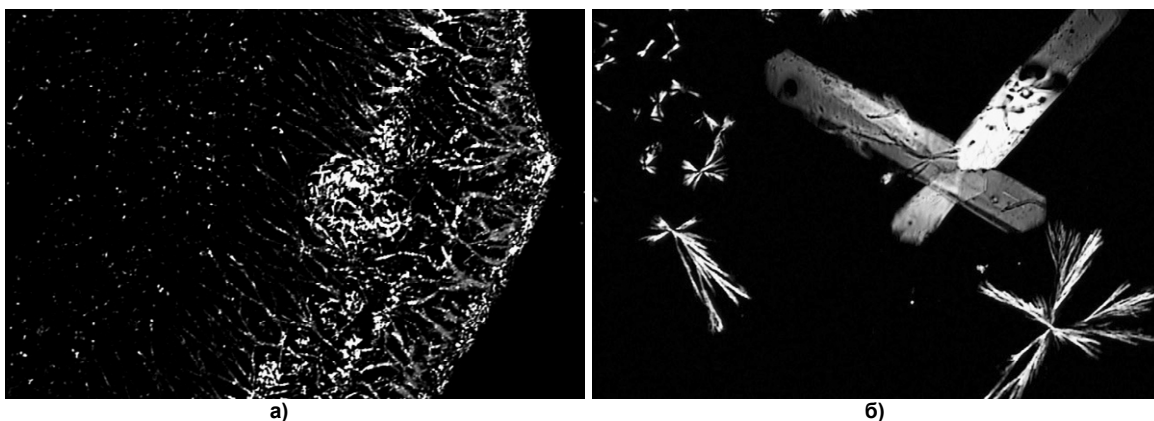


Рис. 4. Фотографії у поляризованому світлі кристалічних утворень крапель БАРу "Чистотіл" (а) та амітозину (б)

досліджуваного БАРу, адже відомо, що при температурі до 40°C квазікристалічний стан внутрішньоклітинних рідин ще зберігається, а досліджуваний препарат виготовляється при температурах близьких і нижчих від цієї. *"Вода начебто має дві точки плавлення: одну при 0°C , коли вона перетворюється з твердого кристалу в, так би мовити, в рідкий; друга точка плавлення знаходиться між 30 і 40°C ; при цій температурі під дією інтенсивного теплового збурення кристалічна структура повністю зникає"* [10, с. 51].

Заключні зауваження. Висновки.

В цілому, з порівняння спектрів оптичного поглинання та флюоресценції БАРу "Чистотіл" та амітозину (рис. 1,2) видно їх подібність: спектри містять одні і ті ж основні смуги з максимумами, що також досить точно співпадають; інтенсивність їх (в спектрах ФЛ) залежить від $\lambda_{\text{зб}}$.

Дія ДНК на ці препарати різна – спостерігаються суттєві зміни в спектрах оптичного поглинання та люмінесценції розчину амітозину при додаванні ДНК, проте в спектрах оптичного поглинання та ФЛ БАРу суттєвих змін при додаванні ДНК не зафіксовано. Така різна спектральна поведінка досліджуваних препаратів при додаванні до них молекул ДНК може вказувати на різні механізми впливу цих розчинів на живі організми. Амітозин взаємодіє з ДНК, механізми цієї взаємодії складні

(за рахунок складності та багатокомпонентності препарату), але клінічна дія цього препарату зумовлена як зв'язуванням деяких його компонентів (алкалоїдів) з ДНК пухлин, так і дією на клітину в цілому (апоптична дія). На відміну від амітозину, проявів в оптичних спектрах взаємодії БАРу "Чистотіл" з ДНК не зафіксовано, але це не протирічить припущенню про його протипухлинну дію, яка може бути схожа на дію, наприклад, алкалоїду хелідоніну, який, не зв'язуючись з ДНК [1], діє на клітину в цілому, викликаючи її апоптичну загибель [13]. Тому важливі подальші медико-біологічні та клінічні дослідження препарату БАР "Чистотіл".

Автор висловлює щире подяку Курику М.В. та Кутловому С.Ю. за допомогу при виконанні експериментів та обговоренні результатів, а також Заїці Л.А. за наданий препарат Амітозин.

1. Башмакова Н.В., Кутовий С.Ю., Ящук В.М., та ін. Спектроскопічні дослідження взаємодії деяких рослинних алкалоїдів з двоспіральною ДНК у водному розчині // Укр. Фізич. Журнал. – 2009. – Т.54, №5. – Р.471-479. 2. Г.Д., Махотина О.А. Память воды и современная фитотерапия. – <http://www.aquaberd.in>. 3. Бердышев Г.Д. Медико-биологическое обоснование БАЖей. – http://infopack.ua/7/36_14.html. 4. Корнієнко М.Є. Низькочастотні колективні моди системи водневих зв'язків води // Укр. фіз. журн. – 2002. – Т.47, №4. – С.361-364. 5. Круглова Е.Б., Ермак Е.Л., Волощук Т.П. и др. Связывание берберина и амитозина с тимусной ДНК теленка // Укр.біохім.журн. – 2005. – Т.77, №4. – С.74-80. 6. Ку-

рик М.В., Кутювий С.Ю., Піддубецька О.В. та ін. Спектри комбінаційного розсіяння світла питної води // Укр. Фізич. Журнал. – 2002. – Vol.47, №8. – С.755-759. 7. Осип Ю.Л. Вплив алкалоїдів і тритерпенів чистотілу (*chelidonium majus* L.) на проліферативну активність та метаболічні показники клітин *in vitro*: дис. ... к-та біол. наук. – Львів 2006. 8. Потопальський А.И., Петличная Л.И., Ивасюк С.В. – К., 1982. 9. Потопальський А.И. Препараты чистотела в биологии и медицине. – К., 1992. 10. Сент-Дьердь А. Биознергетика. – М., 1960. 11. Adiks T.G., Bunkin A.F., Luk'yanenko V.A., Pershin S.M. Variation in the fluorescent background in Raman Spectra of distilled water purified by different methods // Physics of wave phenomena. – 2008. – Vol.16, No1. – P.1-6. 12. Kornijenko M.E., Kutovy S.Yu., Pidubetska O.V., Smoljar N.P. The collective vibration of hydrogen bonds as the gauge of the states of water in vegetal fruits and leaves // Biopolymers and Cells. – 2006. – Vol.22,

N1. – P.49-55. 13. Pilchenkov A., Kaminsky V., Zavelevich M., Stoika R. Apoptogenic activity of two benzophenanthridine alkaloids from *Chelidonium majus* L. does not correlate with their DNA damaging effects // Toxicology in Vitro. – 2008. – V.22. – P.287-295. 14. Vorob'ev V.P., Kurmey N.D., Nesprava T.I. et al. Particularities of the water luminescence from different springs // Rom.Journ.Phys. – 2008. – Vol.53, N.5-6. – P.761-769. 15. Yashchuk V.M., Dudko O.V., Zayika L.A. Luminescent manifestation of the DNA-berberine interaction // Ukr.J.Phys. – 2004. – V.49. – N.12A. – P.A14-A16. 16. Yashchuk V.M., Dudko O.V., Zayika L.A., Bolsunova O.I., Potopalska J.A., Potopalsky A.I. The luminescent manifestation of the DNA – amitozine interaction // Electronic processes in organic materials: Mater. of the 5-th int. conf., Kyiv, 2004. – K., 2004.

Надійшла до редколегії 12.11.09

УДК 535.37; 621.315.592

Н. Березовська, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб.

МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПОРИСТОГО GaAs

Розглянуто методику приготування пористих шарів арсеніду галію за допомогою електрохімічного травлення. Досліджено особливості спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) пористого GaAs в залежності від технологічних параметрів анодного травлення. Спостерігається ефект квантового-розмірного обмеження в екситонній системі нанокристалів GaAs. Мікроструктура поверхні пористого GaAs залежить від часу травлення, густини струму, хімічного складу травника.

The method of electrochemical etching of GaAs porous surface layers has been considered. The peculiarities of photoluminescence (PL) spectra of porous GaAs have been studied in dependence of technological parameters of electrochemical etching technique. The quantum confinement effect has been observed. The surface morphology of porous GaAs depends on etching time, current density, etching solution composition.

Вступ

Виявлення фотолюмінесценції (ФЛ) в непрямоzonному пористому кремнії [4; 14] підвищило інтерес до вивчення інших пористих напівпровідникових матеріалів, зокрема до сполук класу A_3B_5 [1; 6; 10; 15]. Було виявлено, що пористі напівпровідники мають нові цікаві властивості, що дають як нову фундаментальну інформацію для матеріалознавства, так і відкривають нові перспективи для практичного застосування цих матеріалів. Застосування пористих напівпровідникових матеріалів в таких оптоелектронних пристроях як сонячні елементи суттєво збільшило ефективність цих елементів. Роль пористих матеріалів значно збільшилась завдяки розвитку нанотехнології та відкриття нових явищ в нанофізиці, таких як ефекти квантового обмеження.

В технології отримання пористих матеріалів важливу роль відіграє процес анодування напівпровідників, зокрема Si, який було детально досліджено. Було зроблено висновок про те, що цей метод являється найбільш перспективним та дешевим для виробництва нового покоління оптоелектронних пристроїв. Однак, процеси травлення бінарних сполук, наприклад A_3B_5 , є більш складними порівняно з такими процесами для традиційного матеріалу кремнію. Складно підібрати відповідну сполуку травника, при використанні якого швидкість травлення обох підграшок матеріалу буде однаковою. Отже, залишається проблема отримання пористої поверхні із заданим розміром пор та їх рівномірним розподілом. Існує обмаль даних щодо самоорганізації упорядкованих нанопористих плівок сполук A_3B_5 та формування відповідних гібридних структур. Саме тому, мікроструктура пористих плівок сполук A_3B_5 та механізми їх формування залишаються предметом для експериментального дослідження та теоретичного моделювання. Багато цікавих даних було отримано на пористому арсеніді галію (GaAs). Наприклад, було продемонстровано, що пористі шари GaAs можуть бути застосовані як пасивуючі шари для поверхні високовольтних перемикачів та інших електронних пристроїв. Використовуючи певний технологічний режим, можуть бути створені нанокристали GaAs з фотолюмінесценцією в видимому спектральному діапазоні.

В представленій роботі буде розглянуто методику приготування пористих шарів GaAs за допомогою електрохімічного травлення в різних електролітах, а також досліджено можливість ефективної характеристики отриманих структур за допомогою вивчення їх спектрів фотолюмінесценції (ФЛ).

Методика приготування та морфологія пористої поверхні зразків

Методика електрохімічного травлення, яка успішно використовувалась для приготування пористих шарів Si, була запропонована авторами [13] для отримання зразків пористого GaAs.

Утворення пор найчастіше пов'язують з локальним пробиттям бар'єрного електричного шару в напівпровіднику на його поверхні, що має наслідком неоднорідний потік дірок до границі поділу з електролітом. Іншою ймовірною причиною утворення пор при електрохімічному травленні напівпровідникових кристалів є локальна неоднорідність електричного поля на границі з електролітом, яка пов'язана з виходом на поверхню кристалічних дефектів. В процесі пороутворення розрізняють "кристалографічно" орієнтовані пори та пори, що орієнтовані по "лініям струму". При високій густині струму кристалографічно орієнтовані пори стають зародками для другого виду пор. Також важливою стадією процесу пороутворення є утворення пасивуючої (оксидної) плівки на стінках пор та подальше її розчинення в електроліті. Однак, і до теперішнього часу механізм утворення пор є питанням дискусійним, хоча численні експериментальні дослідження визначили головні параметри, які впливають на морфологію пор. До них відносяться кристалічна орієнтація, значення прикладеного струму, тип та густина легування, склад електроліту, вид розчинника, поверхневі дефекти та наявність опромінення.

Слід зауважити, що ефект пороутворення було виявлено здебільшого в кристалах напівпровідників A_3B_5 *n*-типу провідності. В подібних умовах анодного травлення ці ж матеріали *p*-типу провідності найчастіше травилися однорідно без утворення пор. Пори можуть не утворюватися або пороутворення може припинитись, якщо при підвищенні анодного потенціалу мають місце інші електрохімічні процеси, зокрема травлення з

повним або частковим розчиненням продуктів, утворення суцільних нерозчинних пасивуючих плівок, тощо.

Компонентний склад електролітів, в яких відбувається утворення пор в матеріалах As_2V_5 , охоплює водні розчини кислот, солей та лугів, їх електропровідні розчини на основі полярних розчинників різної природи (аміди, спирти).

Необхідно також згадати про існуючі класифікації пористих матеріалів. В доповіді IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [16] було визначено три групи пористих матеріалів в залежності від діаметру пор: мікропористі мають ширину менше ніж 2 нм, мезопористі мають ширину між 2 та 50 нм та у макропористих діаметр пор – більше 50 нм. Слід зазначити, що така класифікація є де-що неоднозначною з огляду, хоча б на те, що в мікропористих матеріалах розміри пор сягають нанометрового діапазону. Тому в літературі часто зустрічається поняття "нанопори". Коли існує завдання підкреслити реальні топографічні особливості пористих зразків, користуються поняттям мікропори з метою підкреслити основні розміри пор. Ще одна класифікація цих матеріалів [8, 9] була запропонована для того, щоб визначити два різні типи мор-

фології пор, а саме "кристалографічно" орієнтовані пори ("crysto") та орієнтовані по "лініям струму" ("curto").

В представленій роботі для дослідження було використано (100)-орієнтовні підкладки n -GaAs, легованого Te до концентрації $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Спочатку зразки знежирювали за допомогою обробки ацетоном, ізопропанолом та етанолом, потім змивали в дистильованій воді. На наступному етапі з метою видалення оксидної плівки, що утворюється, було використано травлення в $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (в пропорції 3:1:400) протягом 30 сек та $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) протягом 2 хв. Електрохімічне травлення відбувалося в різних електролітах для двох відповідних серій зразків: $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1) та водному розчині 1 М HCl . В якості катоду використовувалась Pt пластина. Час травлення змінювався в межах від 10 до 20 хвилин при густині анодного струму в межах 4 – 30 mA/cm^2 . Впродовж процесу анодизації зразки опромінювали світлом від стандартної лампочки накаливання потужністю 100 Вт зверху або знизу від поверхні, що травилася, з метою генерації додаткової кількості носіїв заряду на поверхні напівпровідника. Морфологія отриманих поверхневих структур досліджувалась за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) BS300.

Таблиця 1. Технологічні параметри зразків

Зразок №	Підкладка		Технологічні параметри			
	Орієнтація	$n, \text{см}^{-3}$	Склад електроліту	Умови	$j, \text{mA/cm}^2$	$t, \text{хв.}$
N 1	GaAs (100)	$1.0 \cdot 10^{17}$	1M HCl	опромінення зверху	4	10
N 6	GaAs (100)	$1.0 \cdot 10^{17}$	1M HCl	опромінення знизу	10	20
N 14	GaAs (100)	$1.5 \cdot 10^{17}$	$\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1)	опромінення знизу	10	10
N 15	GaAs (100)	$1.5 \cdot 10^{17}$	$\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1)	опромінення знизу	20	10
N 16	GaAs (100)	$1.5 \cdot 10^{17}$	$\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1)	опромінення знизу	5	10

При низькій густині струму пористий шар ще неповністю сформований, спостерігаються окремі області пористої поверхні (див. рис. 1, а). При збільшенні густини струму (рис. 1, б) з'являються області, в яких спостерігаються окремі пори та пори, які зрослися. При цих умовах товщина пористого шару збільшується. Збільшення товщини може спостерігатися при збільшенні часу травлення при постійній густині струму. В зразку N 14 спостерігаються також тріщини, які з'являються в процесі сушки зразка завдяки внутрішній напрузі.

При використанні в якості електроліту водного розчину 1 М HCl структури, які формуються на поверхні, орієнтовані вздовж кристалографічних осей (див. рис. 1, в). Для цих зразків спостерігається більш регулярна пориста структура, ніж для зразків, отриманих в електроліті $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1). Але для обох серій зразків характерна двошарова структура поверхні, в якій верхній шар сформований оксидами (Ga_2O_3 , As_2O_3) та іншими продуктами реакції, а також нанокристалми GaAs. Нижній шар складається з пористого GaAs.

Спектроскопія фотолюмінесценції пористого GaAs

Спектри фотолюмінесценції вимірювались за допомогою одинарного монохроматора МДР-3 при кімнатній та низьких (77 and 2 K) температурах. Спектри збуджувались випромінюванням Ar^+ лазера з довжинами хвилі 488.0 та 514.5 нм.

Спектри ФЛ зразків, виготовлених за допомогою різних травників та в різних режимах травлення, мають загалом подібну структуру. Відмінності в спектрах різних зразків більш чітко проявляються при низьких температурах (77 and 2 K) експерименту. Дослідження спектрів ФЛ дозволяє вивчити енергетичну структуру отриманих зразків, а отже може слугувати експресним методом оцінки якості зразків та оцінки впливу технологічних параметрів на їх якість.

На рис. 2 представлено спектри ФЛ зразка n -GaAs N 1 при різних температурах. При температурі 2 K в спектрах ФЛ виявлено широкую асиметричну смугу з максимумом при 1.52 eV та плечем при 1.4 eV. Природа цих смуг обумовлена рекомбінацією відповідно вільних та локализованих на донорних рівнях Te або поверхневих станах екситонів. Високо енергетична компонента може бути обумовлена також люмінесценцією екситонів, які обмежені в нанокристалах GaAs, які утворюються в порах або на поверхні зразка. Розміри нанокристалів можна оцінити в наближенні ефективної маси з використанням рівнянь, що описують зміну екситонної енергії, спричинену квантово-ромірним обмеженням [7]. Для розрахунків використовуємо параметри з літературних джерел [3; 12]: $m_e^* = 0.063$, $m_h^* = 0.53$, $E_{\text{ry}} = 4.9 \text{ меВ}$. Для радіуса нанокристалів отримуємо значення $\sim 10 \text{ нм}$.

З підвищенням температури до 77 K в спектрах домінує смуга ФЛ з максимумом енергії в області 1.38 – 1.41 eV (залежно від зразка). Можна передбачити, що вільні екситони не будуть спостерігатися в цих умовах, оскільки збільшується вплив процесів розсіяння на фонових, вільних носіях, а також можливо за рахунок Оже-рекомбінації.

При подальшому підвищенні температури локализовані екситони термічно делокалізуються та спричинюють випромінювання в області 1.44 eV. Смуги при кімнатній температурі широкі. Для зразка N 1 ми спостерігали підвищення відносної інтенсивності спектра пористої частини зразка тільки при гелієвій температурі, хоча для інших зразків спостерігається суттєве збільшення інтенсивності свічення для пористої частини і при кімнатній температурі. Часто це залежить і від частини зразка, яка збуджується, що свідчить про нерівномірність поверхні зразків.

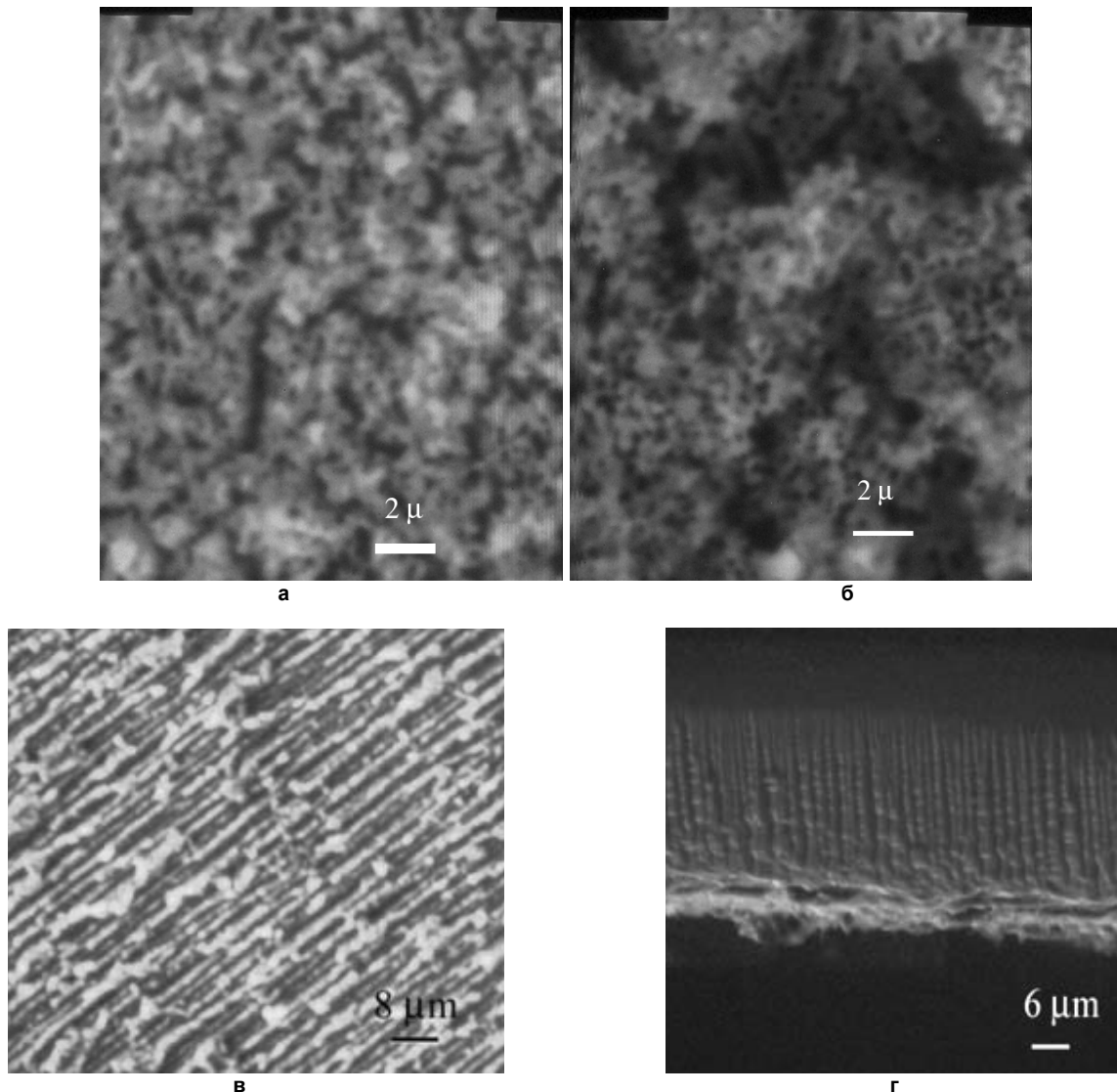


Рис. 1. СЕМ-зображення структури пористих шарів n -GaAs (100):Te, отриманих в різних електролітах: (а) зразок N16 – в HF: $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1:1) при 5 mA/cm^2 протягом 10 хв., (б) зразок N14 – в HF: $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1:1) при 10 mA/cm^2 протягом 10 хв., (в) зразок N1 – в 1M HCl при 4 mA/cm^2 протягом 10 хв., (г) зображення сколу зразка N1

Спектри ФЛ зразків GaAs, отриманих в електроліті HF: $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1:1), зображено на рис. 3, 4. На цих рисунках представлено спектри тільки при температурі 2K, оскільки при даних умовах можна легко прослідкувати за відмінностями в спектрах зразків, отриманих в різних електролітах. В спектрах спостерігаються вузькі смуги з енергією 1.49 та 1.451 (1.453) eV обумовлені рекомбінацією відповідно вільних та локалізованих екситонних станів. Смуга при 1.56 eV, що чітко проявляється в зразку N 15, відповідає ефекту квантового обмеження екситонів в нанокристалах з радіусом $\sim 8 \text{ nm}$. Для зразку N 16 можна побачити високо енергетичне плече основної смуги випромінювання при 1.55 eV. В роботі [5] ми спостерігали особливості в спектрах ФЛ, які відповідали нанокристалітам з подібними та ще з меншими розмірами (5 nm). Тобто можна зробити висновок, що за допомогою спектрів ФЛ ми змогли виявити присутність нанокристалів різних розмірів, які формуються в пористому шарі GaAs під час формування цього шару, а також встановити, що в зразках, отриманих в електроліті HF, можуть утворюватись нанокристали з більшими розмірами, ніж в зразках, отриманих в водному розчині HCl.

Слід звернути увагу ще на одну характерну особливість спектрів ФЛ пористих шарів, а саме для одних зразків може спостерігатись блакитних зсув смуг, що обумовлюється ефектом квантового обмеження екситонних станів в нанокристалах та відповідного розміру стінок пор, в інших зразках смуги зазнають червоного зсуву, який може бути спричиненим випромінювальною рекомбінацією за участі поверхневих електронних станів.

В спектрах зразків, отриманих в електроліті HF: $C_2H_5OH:H_2O$ (2:1:1), на відміну від спектрів ФЛ зразків типу GaAs N1 спостерігаються смуги в видимій області спектра. Подібну смугу в області 2.26 eV можна побачити на рис. 3 в спектрі зразка N 16. Смуги в зазначеній області обумовлені випромінюванням оксидів галію та арсену [2], наявність яких підтверджується дослідженнями морфології поверхні наших зразків. Природа смуг в цій області спектра часто пов'язується ще і з ефектами квантового обмеження в нанокристалах GaAs [11]. Але в нашому випадку, з огляду на технологічні параметри та зміну в спектрах ФЛ зразків (для зразка N15 відносна інтенсивність смуги в області 2.2 eV зменшується), можна припустити, що природа високо енергетичної смуги ФЛ пов'язана з присутністю оксидів.

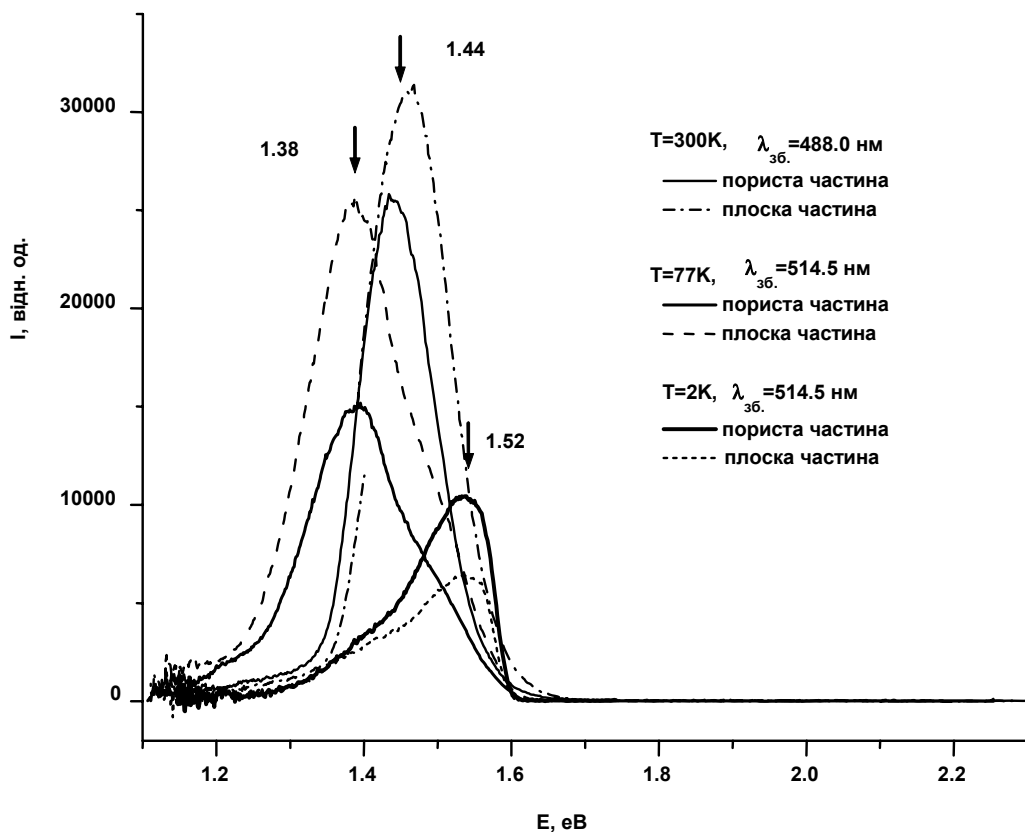


Рис. 2. Спектри ФЛ зразка *n*-GaAs (100) N 1, $\lambda_{36}=488.0\text{ nm}$ ($T=300\text{K}$), $\lambda_{36}=514.5\text{ nm}$ ($T=77\text{K}$; 2K).

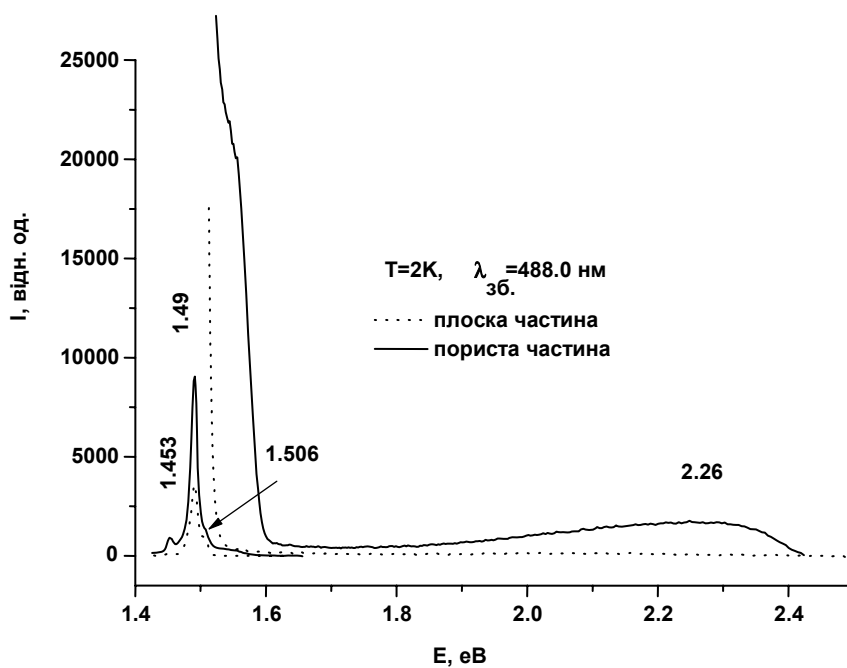


Рис. 3. Спектри ФЛ зразка *n*-GaAs (100) N 16, $\lambda_{36}=488.0\text{ nm}$ ($T=2\text{K}$).

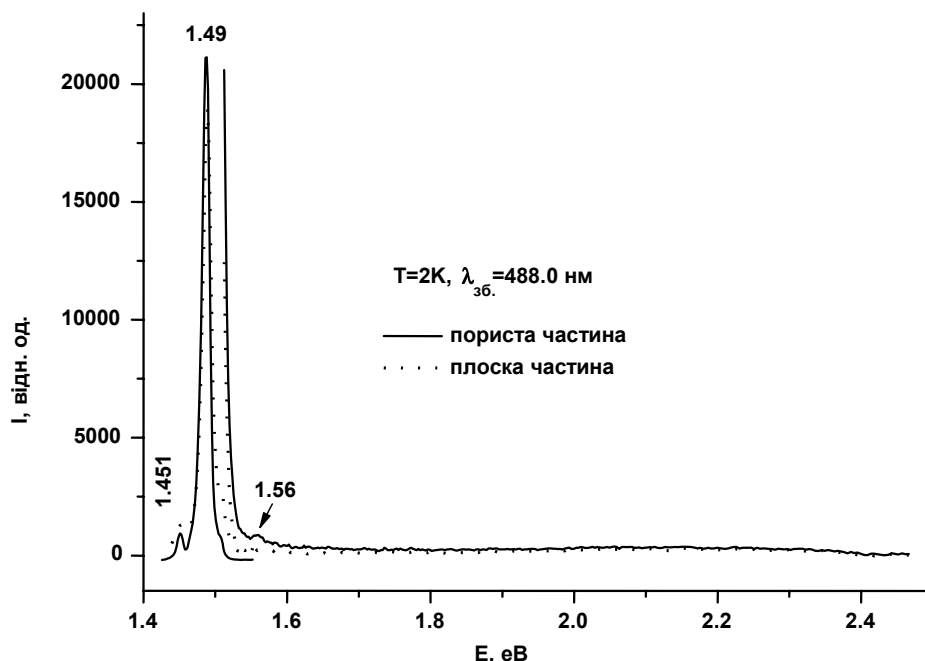


Рис. 4 Спектри ФЛ зразка *n*-GaAs (100) N 15, $\lambda_{365} = 488.0$ нм ($T = 2$ K).

Висновки

Методика електрохімічного травлення є зручним та дешевим способом приготування пористих шарів GaAs. Топографія поверхні пористого GaAs залежить від часу травлення, густини струму та хімічного складу електроліта. Спектри ФЛ пористого GaAs також залежать від технологічних параметрів анодного травлення, тому їх дослідження може слугувати для експресної оцінки якості отриманих пористих шарів. В спектрах ФЛ зразків, отриманих в різних травниках, спостерігається ефект квантового-розмірного обмеження в екситонній системі нанокристалів GaAs, які утворюються в порах або на поверхні зразка.

Автор висловлює щирі вдячності колегам І. Сімкіне та Дж. Сабатайтте з Інституту фізики напівпровідників (Вільнюс, Литва) за допомогу в експериментах із залученням скануючого електронного мікроскопа.

1. Белогорохов А.И., Каравацкий В.А., Образцов А.Н., Тимошенко В.Ю. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия // Письма ЖЭТФ. – 1994. – Т. 60, вып. 4. – С. 262–266.
2. Горячев Д.Н., Сресели О.М. Фотолюминесценция пористого арсенида галлия // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, N 11. – С. 1383–1386.
3. Adachi S. Physical Properties of III-V Semiconductor Compounds. – New York, 1992.
4. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 57, № 10. – P. 1046–1048.

5. Dmitruk N., Kutovyi S., Dmitruk I., Simkiene I., Sabaityte J., Berezovska N. Morphology, Raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers // Sensors and Actuators B. – 2007. – Vol. 126, N 1. – P. 294–300.
6. Erne B.H., Vanmacekelbergh D., Kelly J.J. Porous etching: A means to enhance the photoresponse of indirect semiconductors // Adv. Mater. – 1995. – Vol. 7, № 8. – P. 739–742.
7. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38, No. 14. – P. 9797–9805.
8. Langa S., Tiginyanu I.M., Carstensen J., Christophersen M., Foll H. Formation of Porous Layers with Different Morphologies during Anodic Etching of n-InP // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. – Vol. 3, No. 11. – P. 514–516.
9. Langa S., Tiginyanu I.M., Carstensen J., Christophersen M., Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82, No. 2. – P. 278.
10. Lockwood D.J., Schmuki P., Labbe H.J., Fraser J.W. Optical properties of porous GaAs // Physica E. – 1999. – Vol. 4, № 2. – P. 102–110.
11. Lockwood D.J., Schmuki P., Labbe H.J., Fraser J.W. Optical properties of porous GaAs // Physica E. – 1999. – Vol. 4. – P. 102–110.
12. Madelung O. Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds. – Berlin, 1991.
13. Sabaityte J., Grigoros K., Pacebutas V., Snitka V., Simkiene I. Formation of nanocrystalline materials by electrochemical etching // Mater. Sci. – 2000. – Vol. 6, № 4. P. 254–257.
14. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71, № 8. – P. R1.
15. Tkizawa T., Aria S., Nakahara M. Fabrication of Vertical and Uniform-Size Porous InP Structure by Electrochemical Anodization // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 33. – P. L643–L645.
16. Recommendations for the characterization of porous solids // Pure & Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, No. 8. – P. 1739–1758.

Надійшла до редколегії 28.12.09

УДК 548.4; 548.0

Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ МІКРОПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ZnSe ПРИ КОНТАКТНОМУ НАВАНТАЖЕННІ ЧЕРЕЗ ПЛАСТИЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

Методом індентування кристалів ZnSe через пластичну прокладку показано, що при підвищених температурах ріст тріщиностійкості, обумовлений локальним розігрівом матеріалу, нівелюється ростом тріщиностійкості, обумовленим зовнішньою температурою.

An increase of the crack resistance that is caused by local heating of the material was graded by growth of the crack resistance caused by external temperature. This phenomenon was proved by indentation method of ZnSe crystals through plastic gasket at high temperatures.

Вступ. На сучасному етапі промислового розвитку основною тенденцією технічного прогресу є не тільки технологічне удосконалення виробництва, але і його

серійність та масовість, що обумовлює економічну ефективність та конкурентноздатність виробів. До стійких тенденцій промислового розвитку відносяться і розши-

рення кола матеріалів, що використовуються для виготовлення промислових виробів. Ці матеріали відповідають вимогам збільшення міцності, твердості та зносостійкості, що викликає певні труднощі в їх механічній обробці. Підвищуються вимоги до якості обробки її енергоємності та вартості. Тому використання інструменту з надтвердих матеріалів таких як алмаз та кубічний нітрид бора набуває все більшого поширення і розробка нових інструментальних матеріалів не втрачає своєї актуальності. Цій проблемі присвячено дуже багато книг та монографій як вітчизняних, так і закордонних. Найбільш повними з них є [1,2]. Проте, при найвищій твердості, такі матеріали мають і високу крихкість, тому одним з найважливіших аспектів розробки нових інструментальних матеріалів на основі надтвердих матеріалів є підвищення їх в'язкості.

З іншого боку постійна тенденція до мінімізації електронних приладів та збільшення щільності електронних компонент на окремих чіпах притягує все більше уваги до досліджень властивостей тепловідвідних матеріалів для нових електронних приладів [6,7,15,16]. Останнім часом увага до алмазо-металевих композитів обумовлена широкими можливостями їх термічної провідності, яка робить ці композити привабливими для використання в мікроелектроніці [4,10,12]. Так алмаз має найвищу твердість, високу теплопровідність і низький коефіцієнт терморозширення. Тому алмаз використовуються як тепловідводи для високоенергетичних електронних приладів [11,13], а метал-алмазні контакти необхідні для деяких типів електромеханічних сенсорів та електронних пристроїв [9,14]. Тому метал-алмазні композити відкривають широкі можливості для досліджень. Також деякі дослідження стосуються формування метал-алмазних інтерфейсів [6,12,16], але систематичні дослідження стосовно механізму теплопровідності через метал-алмазну поверхню досить бідні.

Методика експерименту. В роботі досліджували монокристали селеніду цинку, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера з розплаву. ZnSe обрали в якості модельного матеріалу так як він має структуру сфалериту як і кубічний нітрид бора, але твердість його значно нижча, що значно полегшує експеримент. Дослідження проводили на мікротвердомірі PMT-3 з алмазною пірамідкою Вікерса за методикою "м'якого укола", яка дозволяє розрахунковим та експериментальним шляхом визначати рівень напруг в контакті та регулювати їх в широких межах. При цьому кристал наванта-

жується індентором через прокладку з пластичного матеріалу. В нашому випадку ми використовували алюмінієву фольгу товщиною 3 мкм. Таким чином, при даному способі навантаження напруги створюються не за рахунок безпосереднього жорсткого локального контакту індентора з поверхнею матеріалу, а в результаті дії сил контактної тертя, що виникає при осадці та розтіканні прокладки по поверхні, тобто завдяки контактним напругам на границі розділу ZnSe – пластична прокладка, яка деформується.

Навантаження проводили в інтервалі температур від кімнатної до 200°C. Для цього була сконструйована та виготовлена спеціальна приставка, яка дозволяла не тільки задавати температуру, але і строго горизонтально виставляти поверхню зразків. Час дії навантаження змінювали від 60 с до 1 доби. Величина навантаження на індентор складала 100, 150 та 200 Г. Після нанесення відбитків, кристали травили в спеціальному травнику Cr₂O₃: HCl в співвідношенні 2:3 для виявлення дислокацій.

Експериментальні данні та їх обговорювання На рис. 1 представлені деякі експериментальні криві залежності сумарної довжини тріщини біля відбитка мікротвердості від часу дії навантаження при навантаженні на індентор 150 Г. На рис.2 – аналогічні залежності але при індентуванні через фольгу. Як видно з рис.1 сумарна довжина тріщини практично не залежить від часу дії навантаження. Незначний ріст цієї величини при малих тривалостях навантаження можна пояснити тим, що ZnSe не є абсолютно крихким при кімнатній температурі. На початкових стадіях навантаження утворюється деяка кількість дислокацій, тобто відбувається дислокаційне зміцнення матеріалу і як результат – незначне зменшення тріщиностійкості. Характерними особливостями пластичної поведінки кристалів зі структурою сфалериту, до яких належать ZnSe, що відрізняє їх від кристалів зі структурою алмазів, є інтенсивна генерація дислокацій, які через гальмування майже не зміщуються. При зміні режиму або напрямку дії навантаження починається генерація дислокацій в новому місці і т.д. Тому вихід дислокацій за зону відбитка є малоімовірним процесом і при травленні ми їх не бачимо (див. рис.3 а). При навантаженні через фольгу ми маємо більш суттєвий ріст сумарної довжини тріщин біля відбитка індентора в залежності від часу дії навантаження при одночасному зменшенні їх абсолютної величини як видно з рис.2. Крім того ми маємо і іншу картинку при травленні (рис.3 б). Чітко видно біля відбитка зону з дислокаціями.

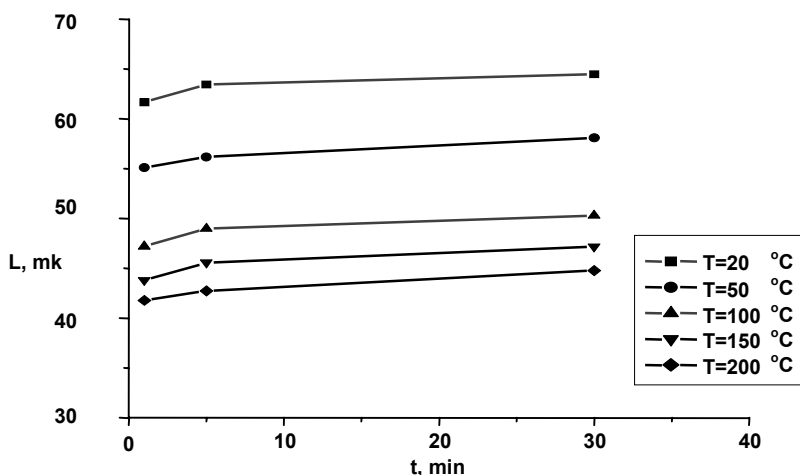


Рис. 1. Залежність сумарної довжини тріщини біля відбитка мікротвердості від часу дії навантаження при навантаженні на індентор 150 Г

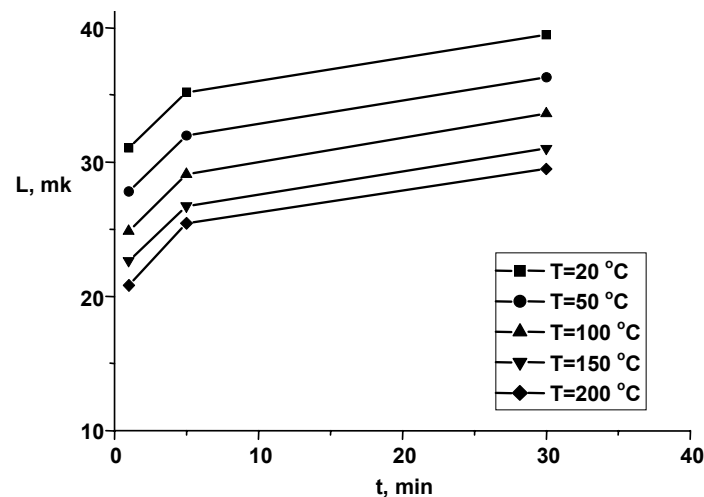
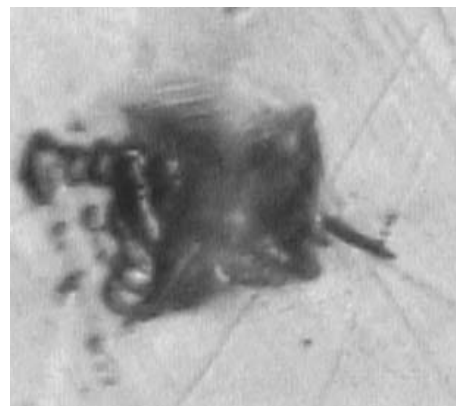


Рис. 2. Залежності сумарної довжини тріщини біля відбитка мікротвердості від часу дії навантаження при індентуванні через фольгу з навантаженням на індентор 150 Г



а



б

Рис.3 Фотографії відбитків мікротвердості на модельних монокристалах без пластичної прокладки (а) та при "м'якому уколi" (б) при навантаженні на індентор 150 Г

На рис.4 наведена температурна залежність довжини тріщини при індентуванні без пластичної прокладки з навантаженням на індентор 150 Г, а на рис. 5 – аналогічні залежності при навантаженні через алюмінієву фольгу. Згідно цих залежностей більш різке зменшення сумарної довжини тріщини з температурою спостерігається при навантаженні без пластичної прокладки.

Пояснити таку поведінку кривих в рамках існуючих теорій можна наступним чином. Великі зовнішні напруження, які ми використовуємо при індентуванні кристалів, створюють в пластичних покриттях велику кількість дислокацій, що рухаються з високими швидкостями. Зі збільшенням швидкості дислокацій, коли її кінетична енергія досягає висоти енергетичних бар'єрів, гальмування дислокацій має динамічну природу та лімітується перекачкою енергії від дислокації до різних елементів збудження в кристалах (фононам, магнонам, електронам і т.д.) [3]. В металах та напівпровідниках основний внесок в гальмування дислокацій вносять електрони провідності в той час як в діелектриках – фонони гратки. Всі ці механізми також детально проаналізовані в [3].

З іншого боку, в теплопровідності в металах також домінують електрони, а в неметалах – фонони. Тому, для теплопередачі через метал-неметал інтерфейс передача енергії може відбуватись як через електрон-фононну так і фонон-фононну взаємодію [5]. В метал-ZnSe інтерфейсі ймовірно має місце перехід з електронної до фононної теплопровідності. Взаємодія на

інтерфейсі може бути двох типів: (i) взаємодія між електронами металу та фононами ZnSe через ангармонійну взаємодію на метал-ZnSe інтерфейсі та (ii) взаємодія між електронами та фононами в металі, і фононами в ZnSe. У першому випадку електрон розсіюючись обмежуючи потенціал інтерфейсу та емітує фонон, який рухається через інтерфейс в ZnSe. Передається енергія від електрона металу до фонона ZnSe обумовлена цим процесом. Цей механізм значний для металів з сильною електрон-фононною взаємодією (так в Pb електроопір обумовлений електрон-фононним розсіянням 21,0 мкОм см) [8]. Це незастосовне до металів з меншою електрон-фононною взаємодією такою як в Al (електроопір обумовлений електрон-фононним розсіянням тільки 2,74 мкОм см[8]). Проте і у випадку Al-ZnSe інтерфейсу ефективний механізм теплопередачі визначається взаємодією між електронами та фононами в Al та наступною взаємодією фононів Al з фононами ZnSe.

У відсутність значного непружного розсіяння на інтерфейсі, електрони в металі взаємодіють не прямо з коливаннями атомів в суміжному не металічному матеріалі. Електрони спочатку обмінюються енергією з фононами в металі, які взаємодіють з коливаннями атомів в діелектричному матеріалі через границю інтерфейсу. В результаті такої вибіркової взаємодії електронів і фононів температура інтерфейсу змінюється. Вплив такої нерівноваги дуже важливий для металів з слабкою електрон-фононною взаємодією таких як Al.

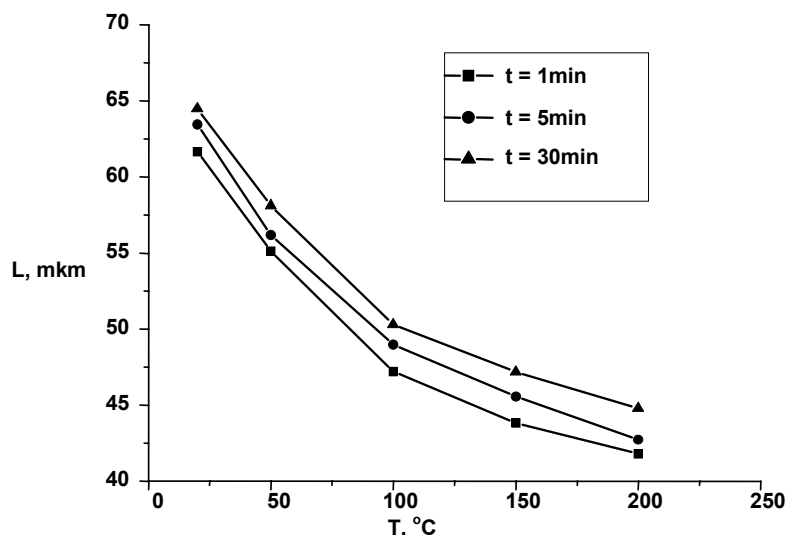


Рис. 4. Температурна залежність сумарної довжини тріщини при індуванні без пластичної прокладки з навантаженням на індентор 150 Г

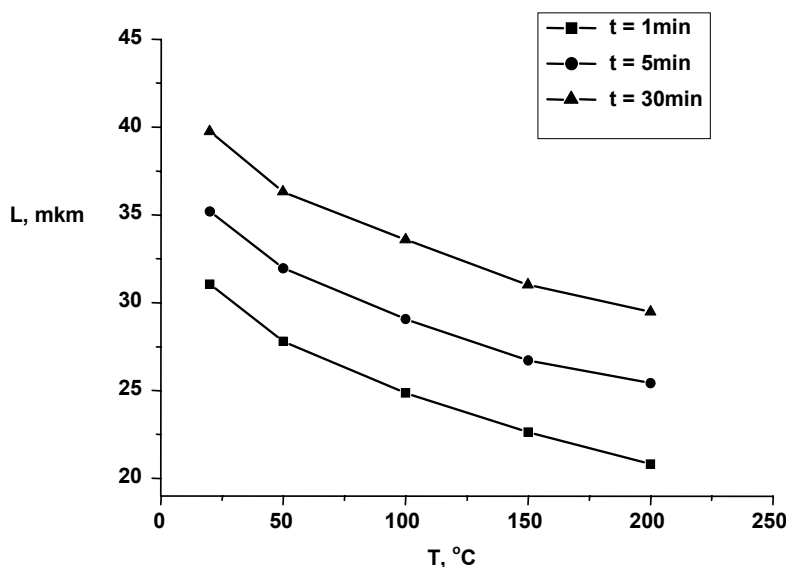


Рис. 5. Температурна залежність сумарної довжини тріщини при індуванні через фольгу з навантаженням на індентор 150 Г

Висновки. Утворення дислокацій в алюмінієвій фользі під дією високих зовнішніх напруг та їх гальмування приводить до передачі їх енергії спочатку електронам провідності потім – фононам, тобто до локального розігріву матеріалу в області індування. Тепло від Al покриття легко передається до монокристалу ZnSe, що приводить до росту тріщинистості. При індуванні кристалів з пластичною прокладкою при підвищених температурах ріст тріщинистості обумовлений локальним розігрівом матеріалу нівелюється зовнішньою температурою, тому більш різке зменшення сумарної довжини тріщини з температурою відбувається при навантаженні без пластичної прокладки.

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. - Киев: 2003. 2. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3-х томах. - Киев: 1986. 3. Alshits V.I., Indenbom V.L. Mechanisms of dislocations drag // Dislocat Solids.-1986.-№7.- P.47-111. 4. Beffort O., Khalid F.A., Weber L., Ruch P., Klotz U.E., Meier S., Kleiner S., Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites // Diamond Relat. Mater. - 2006. - Vol.15, no 9. - P.1250-1254. 5. Costescu R.M., Wal I.M.A., Cahill D.G., Thermal conductance of epitaxial interfaces // Phys. Rev. - 2003. - B67, no 5. - 054302. 6. Evans T.C., Thermal properties of electronic materials,

Thermal Management Handbook for Electronic Assemblies, McGraw-Hill, New York, 1998. 7. German R.M., Hens K.F., Johnson J.L., Powder Metallurgy Processing of Thermal Management Materials for Microelectronic Applications //Inter. J. of Powder Metal.- 1994.- Vol. 30, no. 2.- P. 205-215. 8. Huberman M.L., Overhauser A.W., Electronic Kapitza conductance at a diamond-Pb interface // Phys. Rev.-1994.- B 50.- P.2865-2868. 9. Hui Jin Looi, Lisa Y.S. Pang, Michael D. Whitfield, John S. Foord, Richard B. Jackman, Engineering low resistance contacts on p-type hydrogenated diamond surfaces // Diamond Relat. Mater.-2000.-Vol.9, no 3-6.- P.975.-978. 10. Kleiner S., Khalid F.A., Ruch P.W., Meier S., Beffort O., Effect of diamond crystallographic orientation on dissolution and carbide formation in contact with liquid aluminium // Scr. Mater.- 2006.- Vol.55, no 4.- P.291-293. 11. Paul W. May, Diamond thin films: a 21st-century material // Philos. Trans. R. Soc. Lond.- 2000.- Vol. A 358.- P.473. 12. Ruch P.W., Beffort O., Kleiner S., Weber L., Uggowitzer P.J., Selective interfacial bonding in Al(Si)-diamond composites and its effect on thermal conductivity // Composites Science and Technology.-2006.- Vol. 66, no 15.- P.2677-2685. 13. Sato Y., Kamo M., in: J.E. Field (Ed.), The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press Limited, London, UK, 1992, p. 439. 14. Tachibana T., Glass J.T., Nemanich R.J., Effect of surface hydrogen on metal-diamond interface properties // J. Appl. Phys.-1993.- Vol.73 P.835.-839. 15. Zweben C., Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging // JOM. - 1998. - 50 (60), 47. 16. Zweben C., Thermal management and packaging material applications, ASM Handbook, 2001, p. 1078.

Надійшла до редколегії 12.05.09

УДК 535.33, 621.373.8

В. Гаращенко, асп.,
С. Зеленський, д-р фіз.-мат. наук, проф.

ІНДУКОВАНА ЛАЗЕРНИМ ОПРОМІНЕННЯМ ПЕРЕБУДОВА ЦЕНТРІВ ПОГЛИНАННЯ У СУСПЕНЗІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОЧАСТИНОК В ЕПОКСИДНІЙ СМОЛІ

Досліджено поведінку суспензії вуглецевих мікрочастинок в епоксидній смолі після опромінення потужним випромінюванням неодимового лазера з модуляцією добротності. Виявлено залежність кривих розгоряння індукованого лазером теплового випромінювання мікрочастинок та повного пропускання від частоти повторення лазерних імпульсів. Запропоновано інтерпретацію такої поведінки, яка ґрунтується на припущенні про перебудову центра поглинання протягом приблизно 1 с після взаємодії з імпульсом лазерного опромінення.

The behaviour of carbon microparticles suspension in epoxy resin after the irradiation of high intensity radiation of Q-switched neodymium laser was investigated. The dependence of microparticles laser-induced incandescence buildingup and total transmittance on the pulses repetition rate was found. It was suggested an interpretation of such behaviour, which is based on assumption of absorption centres transformation during 1 s after an interaction with the laser radiation pulse.

Вступ

Взаємодія потужного імпульсного лазерного випромінювання з вуглецевими мікрочастинами в прозорих конденсованих матрицях досліджувалась в багатьох роботах (див., наприклад, [2,3,4,8,9,10-15]). Виявлено, що потужні лазерні імпульси наносекундної тривалості здатні розігрівати мікрочастинок до температур порядку декількох тисяч градусів. При цьому спостерігається теплове випромінювання мікрочастинок, яке отримало назву LII (laser-induced incandescence). У водних суспензіях вуглецевих мікрочастинок LII супроводжується значним самонаведеним ослабленням лазерного випромінювання, яке має назву оптичне обмеження (optical limiting).

Вплив потужного імпульсного лазерного опромінення на суспензії вуглецевих мікрочастинок в епоксидних матрицях досліджено в наших попередніх роботах [9,15]. Виявлено, що опромінення згаданих суспензій випромінюванням неодимового лазера з модуляцією добротності призводить до стійкого зменшення їх оптичного пропускання. Крім того, в експериментах [9] уперше спостерігалось явище розгоряння LII при опроміненні суспензії послідовністю лазерних імпульсів.

Дана робота є продовженням попередніх робіт та виконана з метою дослідження впливу частоти повторення лазерних імпульсів на відгук епоксидних суспензій вуглецевих мікрочастинок при опроміненні послідовністю потужних наносекундної тривалості лазерних імпульсів.

Методика експериментів

В роботі для виготовлення зразків суспензії було застосовано метод лазерної абляції вуглецю під поверхнею рідини. Абляцію здійснювали за допомогою неодимового лазера з модуляцією добротності: шматок вуглецевого електроду для спектрального аналізу занурювали у середовище, що виступало в ролі матриці, і там піддавали дії сфокусованим лазерним випромінюванням. В результаті отримували вуглецеву суспензію з середніми розмірами частинок близько 130 нм, пропусканням $T_0 = 66\%$ та приблизною концентрацією світлопоглинальних центрів у матриці $2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

В даній роботі вуглецеві суспензії виготовлялись у епоксидній матриці. Використовувана матриця була практично прозора у видимій області спектру. Для перемішування суспензії при її виготовленні застосовували ультразвуковий пристрій.

Розмір частинок у суспензіях контролювався нефелометричними вимірюваннями з використанням гелій-неонового лазера з довжиною хвилі випромінювання 0.6328 мкм. Середній розмір частинок оцінювався по асиметрії індикатриси розсіяння, ґрунтуючись на розрахунках з використанням теорії розсіяння Мі. Крім того, розміри частинок оцінювались за даними сканування на атомно-силовому мікроскопі Ntegra Prima Basic. Зразки для скану-

вання приготували шляхом випаровування краплі водної суспензії на поверхні хімічно полірованого кремнію.

В роботі представлені результати вимірювання пропускання суспензії та інтенсивності свідчення поглинальних центрів від дози лазерного опромінення та частоти повторення імпульсів. Реєстрація свідчення здійснювалась на довжині хвилі 500 нм. Для дослідження самовпливу лазерного випромінювання в зразку, використовувався ІАГ:Nd³⁺ лазер із модуляцією добротності (довжина хвилі випромінювання 1,064 мкм, тривалість імпульсу 25 нс). Густина потужності лазерного випромінювання становила близько 60 МВт/см². Всі вимірювання проводились на автоматизованому лазерному спектрометрі, при кімнатній температурі, у скляних кюветах, з періодом повторення лазерних імпульсів 0,5; 1; 1,5 та 2 с. Також проводилося вимірювання кінетики пропускання світлопоглинальних мікрочастинок у епоксидній матриці. В цій методиці використовувалося два лазери: накачки – ІАГ:Nd³⁺ лазер та скануючий – неперервної дії He-Ne лазер. Пучок лазера накачки при проходженні в поглинаючому середовищі наводив світлоіндуковані зміни, які і зчитував пучок скануючого. Випромінювання останнього через монохроматор, налаштований на довжину хвилі 0.6328 мкм, попадало на реєструючий прилад.

Результати і їх обговорення

Результати вимірювання інтенсивності LII свідчення (I_{LII}) від дози наведені на рис.1. Видно, що для одного й того ж значення густини потужності випромінювання, поведінка суттєво залежить від частоти повторення лазерних імпульсів. Спільним для всіх кривих є початкове розгоряння свідчення, хоча при частоті повторення 2 Гц таке розгоряння є більшим та відбувається за два імпульси. В той час як для частот 1-0,5 Гц воно менше та відбувається за 3 імпульси. Після перших 2-3 імпульсів збільшення інтенсивності свідчення слідує монотонне його падіння від імпульсу до імпульсу.

На рис.2 представлена залежність пропускання (T) від дози для різних частот повторення лазерних імпульсів. Перша точка залежностей відповідає значенню лінійного пропускання (T_0) зразку, наступна – пропускання першого високоенергетичного (60 МВт/см²) імпульсу. Для всіх залежностей, як видно, відбувається падіння пропускання на однакову величину. Подальше падіння залежить від частоти (імпульс 3, рис. 2) причому чим менша часова відстань між імпульсами лазера тим більше падіння. Криві залежностей пропускання від дози мають складний характер. Так, після різкого падіння пропускання за два імпульси, для високої частоти повторення імпульсів має місце збільшення, а для низької – монотонне зменшення пропускання. Після певної кількості імпульсів (близько 30) поведінка пропускання перестає залежати від частоти імпульсів та монотонно спадає.

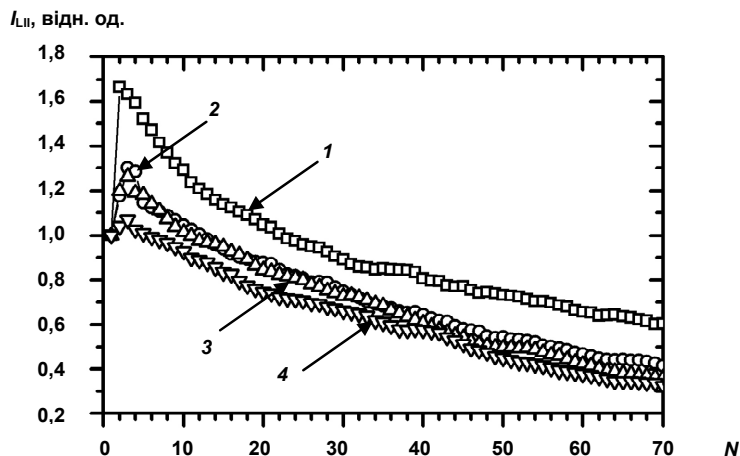


Рис. 1. Залежність інтенсивності LII свідчення вуглецевої суспензії від дози лазерного опромінення, номеру лазерного імпульсу N . Частота повторення лазерних імпульсів: 1 – 2 Гц, 2 – 1 Гц, 3 – 0,67 Гц, 4 – 0,5 Гц.

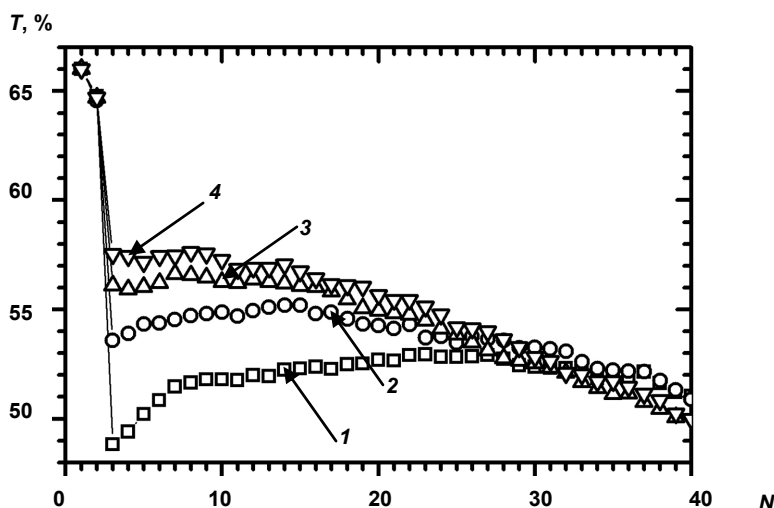


Рис. 2. Залежності пропускання від дози лазерного опромінення, номеру лазерного імпульсу N , для різних частот повторення імпульсів: 1 – 2 Гц, 2 – 1 Гц, 3 – 0,67 Гц, 4 – 0,5 Гц.

Вуглецеві мікрочастинки в епоксидній смолі утворюють домішкові центри, які зумовлюють поглинання і розсіювання світла, а також світіння LII при лазерному збудженні. Такі центри світіння, поглинання і розсіювання в подальшому будемо називати центрами поглинання. Лазерне опромінення призводить до розігрівання центрів поглинання до температур порядку декількох тисяч кельвінів. Частина отриманої теплової енергії центр поглинання віддає оточуючим шарам епоксидної матриці, що у свою чергу призводить до їх розігрівання. В результаті відбувається піроліз епоксидної смоли в околі розігрітої лазерним випромінюванням мікрочастинки. При цьому утворюються як газоподібні, так і тверді продукти піролізу [1,5]. Внаслідок цього, після лазерного опромінення центри поглинання змінюють свою структуру. В околі мікрочастинки утворюється газовий пухирець, який розсіює світло і тим самим зумовлює спостережувані на експерименті зміни оптичного пропускання суспензії. Тверді продукти піролізу епоксидної смоли містять переважно вуглець, який здатний поглинати лазерне світло і додатково генерувати LII, що спостерігається на експерименті як розгорання LII при зростанні дози опромінення [9].

Виявлена у даній роботі залежність індукованих лазером змін пропускання та інтенсивності LII від частоти

повторення лазерних імпульсів свідчить про важливу роль релаксаційних процесів, які розпочинаються в суспензії після опромінення лазерним імпульсом. Так, релаксаційні процеси, які виникають в суспензії після опромінення першим лазерним імпульсом, впливають на умови збудження LII та структуру центрів при опроміненні наступним лазерним імпульсом.

Однією з можливостей для вивчення згаданих релаксаційних процесів є дослідження кінетики індукованих змін оптичного пропускання методом двох лазерних пучків: імпульсного збудження і зондувального пучка від лазера неперервної дії. Результат експерименту для дослідного зразку наведено на рис.3. Видно, що оптичне пропускання суспензії змінюється стрибком в момент дії лазерного імпульсу (в момент часу $t=0$) з наступним плавним відновленням протягом декількох секунд після збудження. Важливо, що характерний час релаксації наведеного ослаблення – порядку 1 с – співмірний з періодом повторення лазерних імпульсів у даній роботі.

Слід зазначити, що наведена на рис.3 експериментальна крива загасання індукованих лазером змін пропускання отримана при густині потужності лазерного випромінювання 60 МВт/см^2 , що у декілька разів менше, ніж в умовах роботи [15], в якій релаксація наведеного пропускання була практично непомітна.

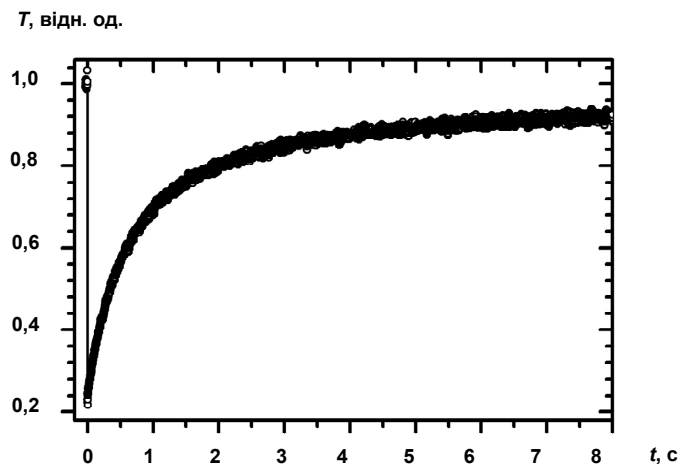


Рис. 3. Нормована кінетика пропускання вуглецевої суспензії на довжині хвилі 632,8 нм після проходження лазерного імпульсу (1064 нм) з густиною потужності 60 МВт/см².

Зробимо декілька чисельних оцінок. По-перше, час внутрішньої теплової релаксації газового пухирця радіуса порядку $R=1$ мкм можна оцінити як $R^2 D^{-1} \approx 200$ нс, де в якості оцінки величини коефіцієнта температуропровідності D взято значення $5 \cdot 10^{-6}$ м²/с (для вуглекислого газу за нормальних умов). По-друге, аналогічно можна оцінити час внутрішньої теплової релаксації мікрочастинки вуглецю (радіус порядку 0.2 мкм) 4 нс. Нарешті, експерименти [6,7,16] свідчать, що час загасання світіння LII частинок вуглецю (сажі) у газовому оточенні (у полум'ї) становить порядку 200...500 нс. Таке ж світіння мікрочастинок в конденсованих матрицях загасає принаймні на порядок швидше [6]. Усі наведені оцінки свідчать, що релаксація індукованих лазером змін пропускання суспензії вуглецевих мікрочастинок в епоксидній смолі не може бути зумовлена тепловою релаксацією в центрах поглинання і їх найближчому оточенні.

В процесі опромінення суспензії лазерним імпульсом наносекундної тривалості відбувається перебудова центрів поглинання так, що ефективність збудження LII збільшується. Про це свідчить сам факт наявності явища розгоряння LII в таких суспензіях [15]. Після закінчення імпульсу лазерного опромінення в суспензії протікають релаксаційні процеси, які супроводжуються подальшою перебудовою центрів поглинання так, що ефективність збудження LII зменшується з часом, що проявляється в залежності кривих розгоряння LII від частоти повторення лазерних імпульсів (рис.1). Також, як видно з залежностей пропускання від дози опромінення (рис.2), чим менший час між імпульсами тим більша величина падіння пропускання після проходження перших двох високоенергетичних імпульсів.

Природа досліджуваних релаксаційних процесів на даний момент залишається нез'ясованою. Стосовно можливих фізичних механізмів перебудови центрів поглинання в процесі релаксації можна навести наступні міркування.

Вважається [9,15], що основним механізмом перебудови центрів поглинання під час лазерного опромінення є піроліз матриці (епоксидної смоли) в околі розігрітої лазерним випромінюванням мікрочастинки. Газоподібні та тверді продукти піролізу призводять до змін перерізів поглинання та розсіювання світла центрами поглинання, що проявляється у зменшенні оптичного пропускання після лазерного опромінення. При цьому за розгоряння LII [9] відповідальні тверді продукти піролізу. Така інтерпретація ґрунтується на результатах робіт [2,3,4,5,9,10-15] і не враховує результатів даної роботи.

Логічно припустити, що спостережувана на експерименті релаксація оптичного пропускання суспензії після лазерного опромінення зумовлена зменшенням розмірів пухирців внаслідок часткового розчинення їх вмісту в оточуючій матриці (в епоксидній смолі). Така інтерпретація пояснює результати, наведені на рис.3, але не пояснює залежність кривих розгоряння LII (рис.1) та самоіндуковані зміни пропускання (рис.2) від частоти повторення лазерних імпульсів. Очевидно, запропонована в роботах [9,15] модель взаємодії потужного лазерного випромінювання з вуглецевими мікрочастинками в епоксидній матриці є досить спрощеною і потребує удосконалення. Вірогідно, перебудова центрів поглинання після лазерного опромінення відбувається так, що розміри пухирців впливають на ефективність збудження LII наступними лазерними імпульсами. Наприклад, можна припустити, що при лазерному опроміненні відбувається абляція вуглецю з поверхні мікрочастинки. Продукти абляції можуть осідати на стінках пухирця, утворюючи світлопоглинальну оболонку, здатну в подальшому випромінювати LII. В такому випадку зменшення розмірів пухирців призведе до зменшення інтенсивності LII внаслідок зменшення площі поверхні, яка випромінює світло. Пояснення поведінки пропускання може бути суттєво складнішим, так як при зміні частоти імпульсів змінюється не лише ефективність падіння пропускання, із-за релаксаційних процесів, але і характер самої залежності (криві 1 і 4 на рис.2).

Висновки

Для суспензії вуглецевих мікрочастинок в епоксидній смолі, в даній роботі отримані експериментальні свідчення перебудови центрів поглинання протягом часу порядку 1 с після опромінення імпульсом неодимового лазера наносекундної тривалості.

1. Bischofsberger N., Ban A., Mayer B., Goldmann D., Rathenow J. Verfahren zur Herstellung von porosem, kohlenstoffbasiertem Material. Pat. No. WO 2004/101433 A2, 25 Nov 2004. 2. Hernández F. E., Shensky W. III, Cohanoschi I., Hagan D. J., and Van Stryland E. W. Viscosity Dependence of Optical Limiting in Carbon Black Suspensions // Appl. Opt – 2002. – N. 41 – p. 1103-1107. 3. Mansour K., Soileau M.J., Van Stryland E.W. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink) // J. Opt. Soc. Amer. B – 1992. – V. 9 N. 7 – p. 1100-1109. 4. Nashold K.M., Walter D.P. Investigations of optical limiting mechanisms in carbon particle suspensions and fullerene solutions // J. Opt. Soc. Amer. B – 1995. – V.12 N. 7 – p. 1228-1237. 5. Rathenow J., Kunstmann J., Mayer B., Ban A. Method for coating substrates with a carbon-based material. US pat. No.US7371425, May 13, 2008. 6. Schittkowski T., Mewes B., Bruggemann D. Laser-induced incandescence and Raman measurements in sooting methane and ethylene flames // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002 – V.4 – p.2063-2071. 7. Schulz C., Kock B.F., Hofmann M., Michelsen H., Will S., Bougie B., Sultz R., Smallwood G. Laser-induced incandescence: Recent trends and current questions // Appl. Phys. B. – 2006. – V.83, N.3. – P.333-354.

8. Tiwari S.K., Joshi M.P., Nath S. et al. Salt-induced aggregation and enhanced optical limiting in carbon-black suspensions // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. – 2003. – V. 12 N. 3 – p. 1–5. 9. Zelensky S.E., Kolesnik A.S., Kopyshinsky A.V., Garashchenko V.V., Zelenska K.S., Stadnytsky V.M., Shinkarenko E.V. Thermal emission of carbon microparticles in polymer matrixes under pulsed laser excitation // Ukr. J. Phys. – 2009. – V. 54, N. 10 – p. 983–988. 10. Zelensky S. Laser-induced heat radiation of suspended particles: a method for temperature estimation // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 1999. – N. 1 – p. 454–458. 11. Zelensky S. Laser-induced incandescence of suspended particles as a source of excitation of dye luminescence // J. Luminescence – 2003. – N. 104 – p. 27–33. 12. Zelensky S.E. Self-induced attenuation of pulsed laser radiation in an aqueous suspension of submicron light-absorbing particles // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – N. 15 – p. 6647–6657. 13. Zelensky S. Laser-induced non-linear light

scattering in a suspension of black-body particles // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Opto-Electron. – 2004. – N. 7 – p. 190–194. 14. Zelensky S.E., Kolesnik A.S., Kopyshinsky A.V. Vaporization of carbon in aqueous suspensions under pulsed laser irradiation // Ukr. J. Phys. – 2007. – V. 52 N. 10 – p. 946–950. 15. Zelensky S.E., Kopyshinsky O.V., Garashchenko V.V., Kolesnik A.S., Stadnytsky V.M., Zelenska K.S., Shynkarenko Ye.V. Optical transmittance of carbon suspensions in polymer matrixes under powerful pulsed laser irradiation // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Opto-Electron. – 2009 – in print. 16. Yoder G.D., Diwakar P.K., Hahn D.W. Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence with time-resolved light scattering // Appl. Opt. – 2005. – V. 44, N. 20. – p. 4211–4219.

Надійшла до редколегії 24.11.09

УДК 535.377; 535.375

А. Гуменюк, канд. фіз.-мат. наук, доц.,
С. Кутовий, канд. фіз.-мат. наук, доц.,
О. Становий, студ.

ЗАКОНОМІРНОСТІ В СПЕКТРІ ЕНЕРГІЙ АКТИВАЦІЇ ЦЕНТРІВ ПРИЛИПАННЯ В КРИСТАЛІ KBr

Методом термолюмінесценції (ТЛ) досліджено енергетичний спектр центрів прилипання (ЦП) в кристалі KBr в області 80–450 К. Показано, що в KBr енергії термічної активації ЦП утворюють осциляторну серію $E = \hbar\omega_n$ з енергією коливального кванта 0,078 еВ (629 cm^{-1}). На підставі узагальнення даних з досліджених лужно-галогідних кристалів запропоновано модель ТЛ в ЛГК на основі процесів двостадійної рекомбінації H-центрів.

The activation energy spectrum of traps in KBr crystals has been studied by the thermoluminescence (TL) methods in the temperature range 80–450 K. The energies of thermal activation of traps in KBr were found to form an oscillator-like series $E = \hbar\omega_n$, with the vibrational quantum energy 0.078 eV (629 cm^{-1}). Basing upon generalization of the data on other investigated alkali halides crystals the model of the TL in alkali halides based upon two-stage recombination of the H-centers was proposed.

Вступ. При дослідженні енергетичного спектру центрів прилипання (ЦП) в ряді кристалів з іонно-ковалентним типом зв'язку нами було виявлено [1–9; 15–17], що енергія термічної активації ЦП описується формулою гармонічного осцилятора $E_n = \hbar\omega_{TL}(n + 1/2)$, де енергія кванта $\hbar\omega_{TL}$ приймає значення, характерні для коливань ґратки (0,01–0,18 еВ, тобто ~ 100 –500 cm^{-1}). Спостерігалось від однієї до п'яти осциляторних серій, кожній з яких відповідає своє значення енергії коливального кванта $\hbar\omega_{TL}$. За винятком лужно-галогідних кристалів (ЛГК), більшість значень $\hbar\omega_{TL}$ збігаються з енергіями високочастотних ліній основного спектру КРС першого порядку, а інші значення $\hbar\omega_{TL}$ відповідають енергіям ліній, не передбачуваних теоретико-груповим аналізом (лінії КР другого порядку, локальні коливальні моди, лінії, заборонені в КР правилами відбору). Отримані результати дали підстави стверджувати, що осциляторна залежність не є унікальною особливістю окремих кристалічних сполук, а відображає деяку загальну закономірність. Була запропонована поляронна модель ЦП та процесу ТЛ [3].

У кубічних кристалах ЛГК відсутні коливальні моди, активні в КР, хоча в досліджених нами кристалах NaCl, LiF, KCl та NaI також спостерігається осциляторна залежність енергій ЦП з енергіями коливальних квантів $\hbar\omega_{NaCl} = 0,112$ еВ, $\hbar\omega_{LiF} = 0,162$ еВ, $\hbar\omega_{KCl} = 0,121$ еВ і $\hbar\omega_{NaI} = 0,061$ еВ. Ці значення в кілька разів перевищують енергію єдиної оптичної коливальної моди в цих кристалах. Проявів вказаних частот в інших явищах ми не знайшли, однак зауважили кореляцію між цими частотами і масами атомів галогену, наприклад, $\hbar\omega_{LiF}/\hbar\omega_{NaCl} = 1,44$ і $\sqrt{m_{Cl}/m_F} = 1,37$. Це спонукало нас до пошуків осциляторної залежності й відповідної кореляції в інших лужно-галогідних кристалах, та формулювання загальної моделі ТЛ в ЛГК.

У статті описуються результати ТЛ-експериментів для KBr, коротко описана модель ТЛ в ЛГК та зроблено узагальнюючі висновки щодо механізмів ТЛ в ЛГК.

Зразки. Методика експерименту. Дослідження проводилось в інтервалі температур 80–450 К. Швидкість нагрівання $0,2 \pm 5\%$ К/с. Лінійне зростання температури та реєстрація даних керувались комп'ютерною програмою. Зразки товщиною $\sim 0,5$ мм та поперечними розмірами $\sim 5 \times 10$ мм розміщувались у вакуумному криостаті і збуджувались рентгенівським випромінюванням (БСВ-2, W, 30 кВ, 10 мА) крізь берилієве віконце товщиною 0,5 мм. Тривалість збудження змінювалась і становила від 1 до 30 хв при реєстрації оглядових кривих ТЛ і 10–30 хв при фракційному висвічуванні.

Досліджувались нелеговані кристали KBr, та KBr:Ba. Оскільки піки на кривих ТЛ були достатньо інтенсивні та розділені, це спрощувало застосування методу фракційного висвічування і не вимагало проведення відпалу для "релаксації" кристалу (заліковування власних дефектів). Отримано гарну відтворюваність кривих ТЛ для зразків, виколотих з різних кристалів і однаково термічно оброблених. Загальний вид кривих відповідає наведеним в літературі з ТЛ KBr (див., наприклад [10;20]).

Складні контури кривих ТЛ розкладались на елементарні контури, для кожного визначались значення енергії активації, частотний фактор та температура максимуму як параметри апроксимації експериментальних даних аналітичними кривими. Форма кожного контуру для узгодження з експериментальними кривими вибиралась у відповідному для лінійної та квадратичної кінетики вигляді

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n_0 p_0 \exp(-E/kT) \exp\left(-\frac{p_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right)$$

для лінійної кінетики та

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n_0 p_0 \exp(-E/kT) \left[1 + \frac{p_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right]^{-2}$$

для квадратичної [13]. Тут n_0 – початкова концентрація носіїв на ЦП (світлосума), p_0 – частотний фактор, β – швидкість нагрівання; n_0 , p_0 , E є параметрами розкладу, що відповідають мінімуму середньоквадратичного відхилення (СКВ) аналітичної кривої від експериментальної.

Більшість експериментальних процедур та методик обробки даних докладно розглянуті в роботах [4; 5; 16; 17]. Тут наведемо методику розкладу кривої ТЛ на елементарні контури.

Методика полягає в тому, що апроксимована аналітична крива представляється як сума контурів, що описують окремі піки. При цьому будується функція СКВ апроксимованої кривої від експериментальної, яка залежить від набору параметрів (повний набір параметрів є кількість параметрів для окремого піка, помножена на кількість піків). Підбір параметрів, при яких мінімізується СКВ, проводився наступним шляхом: 1) побудова m -вимірної поверхні (де m – кількість параметрів), 2) визначення меж зміни параметрів, 3) проведення серії ітерацій, при яких знаходиться мінімум побудованої функції в межах визначеної області. Після цього апроксимована крива представляється як сума окремих кривих, кожна з яких описує пік, що спостерігається на експериментальній кривій. Для кожного піку при цьому знайдено енергію активації ЦП, частотний фактор, температуру положення максимуму. Вибір виду кінетики

(форми кривих, що описують елементарний пік) проводився як з точки зору отримання точного розкладу, так і з додаткових експериментів (спостереження зміни положення максимуму при зміні інтенсивності піку, тобто з дозової залежності). Це давало досить однозначні висновки щодо типу кінетики.

Експериментальні результати

Загальний опис спектрів ТЛ. Крива ТЛ КВг виявилась простою з точки зору знаходження положення максимумів наявних піків (див. рис. 1). При її розкладі на елементарні контури всі піки, що при підсумовуванні дають результуючу криву ТЛ, прослідковуються візуально. Тобто однозначне співставлення піку з результатами розкладу з піком, що спостерігається на експериментальній кривій є одним з критеріїв достовірності даних, а також однозначності отриманого розкладу. З розкладу визначено, що кінетика висвічування всіх піків лінійна. Крім того, температури максимумів піків практично не змінюються в залежності від дози опромінення, що також вказує на лінійну кінетику процесу.

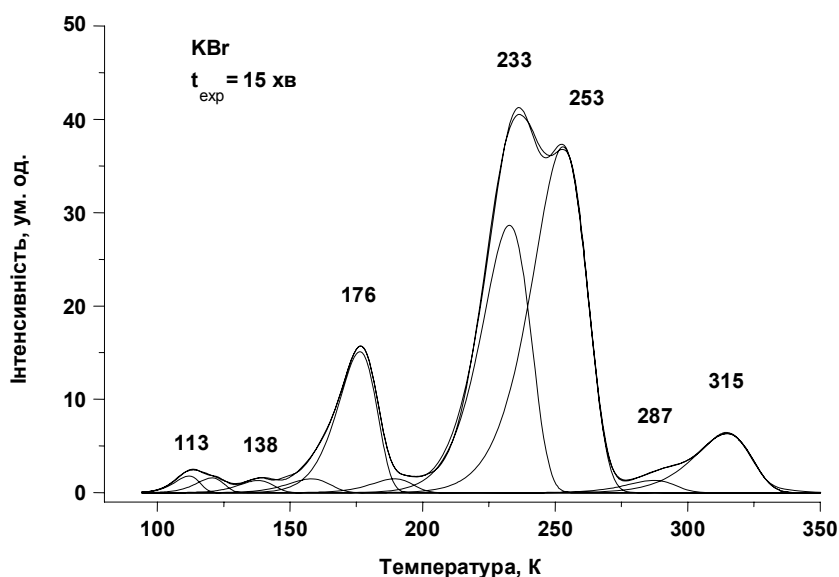


Рис. 1. Крива ТЛ зразка KBr та її розклад на елементарні контури

На рис. 1 зображено криву ТЛ нелегованого KBr, збудженого при 80 K. В низькотемпературній області спостерігається малоінтенсивна смуга при ~ 113 K, що складається принаймні з двох піків (112, 121 K) та пік з максимумом при 138 K. Смуга з максимумом при 176 K складається з інтенсивного піку при температурі 176 K та двох слабких низько- та високотемпературного супутників з максимумами при 158 та 190 K відповідно. При температурах максимумів 233 та 253 K спостерігаються два приблизно однакової інтенсивності піки, на які припадає основна частина світлосуми (величина, пропорційна кількості носіїв заряду, що захопились на ЦП в процесі збудження кристалу рентгенівським випромінюванням). Неповне співпадіння саме для цих піків експериментальної та результуючої кривої розкладу, найімовірніше, є наслідком нестрогого виконання умови реалізації лінійної кінетики висвічування, тобто вимоги, щоб концентрація центрів люмінесценції (ЦЛ) набагато перевищувала концентрацію незайнятих ЦП. Так, на початку процесу висвічування піка кількість вільних центрів прилипання незначна, тоді як на кінцевій стадії їх концентрація збільшується за рахунок звільнення носіїв заряду; імовірність перезахоп-

лення при цьому зростає. В цьому сенсі не можна вважати, що для конкретного піка строго реалізується певний тип кінетики. Це необхідно враховувати, якщо на долю окремого піка ТЛ припадає значна частка повної світлосуми. Високотемпературна область кривої ТЛ містить два значно перекритих піки з максимумами при температурах 287 K (слабкий) та 315 K. Зі збільшенням температури перекриття піків зростає внаслідок зростання півширин, і це ускладнює визначення енергій активації методом фракційного висвічування, оскільки при цьому збільшується розкид значень енергій в межах одного піку і, відповідно, зростає похибка.

При збудженні за більш високої температури (200-250 K) починають проявлятися більш високотемпературні піки (напр., 380 K), які практично непомітні при збудженні 80 K, і тому на рис. 1 не наведені.

Фракційне висвічування. Осциляторна закономірність енергій пасток. Експериментальні E_{exp} та розраховані E_{calc} за формулою $E_n = \hbar\omega_{TL}n'$ значення енергій активації, температури максимумів T_m та частотні фактори ρ_0 наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. KBr: n' – квантове число; E_{exp} – експериментальні значення енергій; E_{clc} – енергії, підраховані за формулою $E_n = \hbar\omega_{\text{TL}}n'$, $\hbar\omega_{\text{TL}} = 0.078$ еВ; T_m – температури максимумів піків ТЛ; ρ_0 – частотний фактор

n	E_{clc} еВ	E_{exp} еВ	$\rho_0, \text{с}^{-1}$	T_m, K
3	0.234	0.237±0.003	$2 \cdot 10^9; 2.8 \cdot 10^8$	112; 121
...				
6	0.468	0.468±0.003	$8.9 \cdot 10^{11}$	176
...				
8	0.624	0.622±0.004	$7.7 \cdot 10^{11}; 5.6 \cdot 10^{10}$	233; 253
...				
11	0.858	0.867±0.004	$1.1 \cdot 10^{12}$	318

Крім таблиці 1, результати обчислення енергій із фракційних даних подано графічно: у вигляді статисти-

чного розподілу (рис. 2a) та набору значень енергії в залежності від порядкового номера фракційної кривої; в цьому випадку енергія активації визначається як середнє значення на "полиці" (рис. 2b).

Як видно з таблиці, всі експериментальні енергії добре узгоджуються з узагальненою осциляторною формулою $E_n = \hbar\omega_{\text{TL}}n'$, де $\hbar\omega_{\text{TL}} = 0.078 \pm 0.004$ еВ (629 см^{-1}), хоча для високотемпературних піків спостерігається більше розходження теоретичних та експериментальних результатів. Це пояснюється, як зазначено вище, значним взаємним перекриттям піків. В KBr всі значення енергій активації кратні цілому значенню $\hbar\omega_{\text{TL}}$. Експерименти з фракційного висвічування для деяких малоінтенсивних піків не дали надійних результатів і тому не включені в табл. 1.

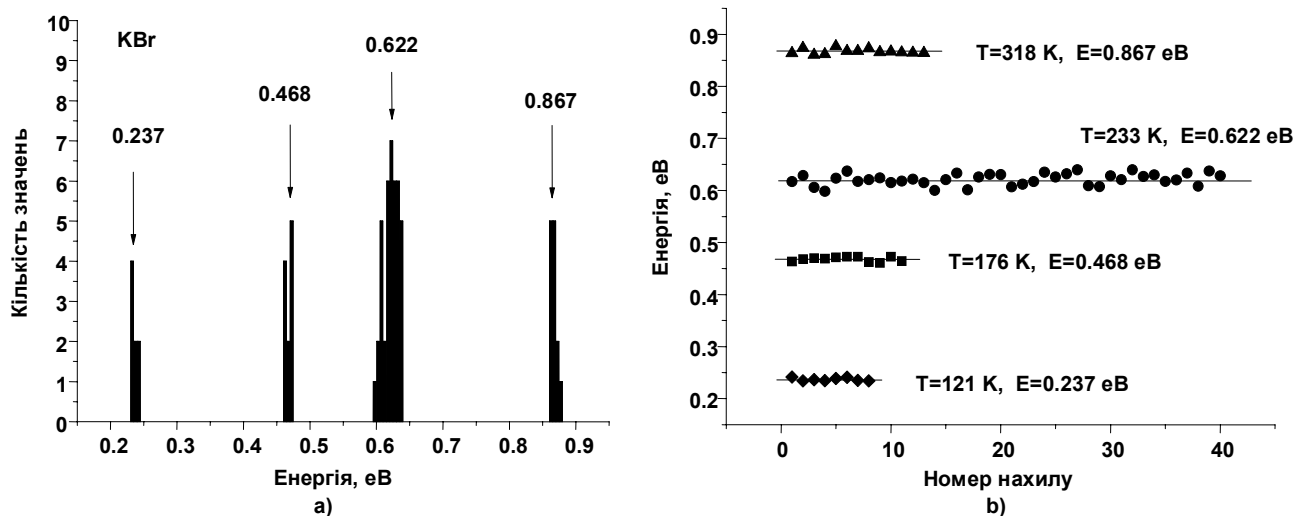


Рис. 2. Фракційне висвічування зразка KBr. Статистичний розподіл енергії активації для серії фракційних кривих (a), залежність значень енергії від порядкового номера фракції (b).

Обговорення результатів

Деякі порівняння. На відміну від раніше досліджених нами матеріалів (не ЛГК), де енергії пасток в серіях описувались формулою $E_n = \hbar\omega_{\text{TL}}(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, в ЛГК енергії серії описуються узагальненою формулою $E_n = \hbar\omega_{\text{TL}}n'$, де n' може приймати як напівцілі, так і цілі значення. Так, у NaCl для пасток, які висвічуються в інтервалі температур 80–500 К, спостерігається "класична" осциляторна закономірність, за винятком однієї

пастки, енергія якої виявилась кратною квантовому числу. У LiF та KBr у цій температурній області енергії всіх пасток, навпаки, виявляються кратними відповідному квантовому числу, за винятком однієї пастки в LiF, енергія якої кратна напівцілому числу n' . В KCl енергії восьми пасток кратні енергії коливального кванта, а три відповідають напівцілому її значенню. В NaI чотири енергії пасток зображаються формулою для напівцілого n' і стільки ж пасток – для цілого (таблиця 2).

Таблиця 2. Порівняльна таблиця для ряду ЛГК: енергії коливальних квантів $\hbar\omega_{\text{TL}}$, значення квантового числа n' в серії $E_n = \hbar\omega_{\text{TL}}n'$ (в наборах значень ($n'_i - n'_j$) n' змінюється на одиницю); кореляційні співвідношення енергій коливальних квантів та мас аніонів

2 1	$\hbar\omega_{\text{TL}}, \text{eV}$	n'	LiF	NaCl	NaI	KCl
			$\hbar\omega_2/\hbar\omega_1 - \sqrt{m_1/m_2}$			
LiF	0.162	1.5, 2, 2.5, 3, 5-8				
NaCl	0.112	1.5, 3.5-7.5, 9.5, 10, 11.5-13.5	1.44 – 1.37			
NaI	0.061	4.5, 5, 5.5, 6, 7.5, 8, 10, 12.5	2.66 – 2.58	1.84 – 1.89		
KCl	0.121	1-4, 4.5, 5, 6, 6.5, 7, 9.5, 10	1.34 – 1.37	0.93 – 1.00	0.50 – 0.53	
KBr	0.078	3, 6, 8, 11	2.08 – 2.05	1.44 – 1.50	0.78 – 0.79	1.55 – 1.50

В таблиці 2 наведено значення коливальних квантів $\hbar\omega_{\text{TL}}$, та значення, що пробігає квантове число n' для KBr а також для інших ЛГК, досліджених в попередніх наших роботах. У Вступі відзначалося, що в LiF і NaCl існує кореляція між енергіями коливальних квантів і

атомними масами галогідів. Виявилось, що така кореляція існує і для інших ЛГК (див. праву частину табл. 2). Видно, що відношення ТЛ-частот і обернене відношення коренів із атомних мас дещо відрізняються, проте певна розбіжність цих значень є навіть обов'язковою,

оскільки силові константи, що визначають частоту коливання H -центра і повинні дещо відрізнятися для різних кристалів внаслідок відмінності аніонних компонент.

Поляронна модель. На основі отриманих раніше результатів [1-9;15-17] була запропонована модель, за якою заповнена пастка трактується як полярон, автолокалізований або ж стабілізований локальним полем власного дефекту чи домішки. Основним аргументом на користь поляронної моделі є еквідистантність термічних енергій пасток. Це свідчить про пружний характер взаємодії, яку може забезпечити лише кристалічна ґратка. Отже, у всіх досліджених нами кристалах реалізується зв'язок надлишкового заряду з коливаннями ґратки, тобто поляронний стан. У кристалах, що не відносяться до ЛГК, коливальні ТЛ-частоти відповідають певним модам спектру КРС. У випадку ЛГК проявляються локальні коливальні моди, які утворюють односеріальні осциляторні закономірності.

Механізм існування енергій пасток, кратних цілому чи напівцілому значенню квантового числа n' , з'ясувався у нашій попередній роботі [3], а тут ми коротко викладемо основні положення. Для термоактиваційних процесів актуальними є зміни в іонній підсистемі, які полягають у переміщенні полярона в полі деякого дефекту – центру стабілізації. Внаслідок значної локальної поляризації це переміщення відбувається хаотично шляхом термоактиваційних перестрибувань, тобто система не описується "атомними" рівнями. Відповідно, на енергетичній діаграмі поляронну пастку можна зобразити у вигляді параболічної потенціальної ями з еквідистантними коливальними рівнями. Глибина потенціальної ями, тобто номер коливального рівня n' , з якого відбувається термічне вивільнення заряду, визначається природою дефекту, який локалізує полярон. На основі оцінки статистичної суми для осциляторних станів визначено, що кратність енергії активації цілому чи напівцілому значенню квантового числа n' визначається механізмом доправки носія заряду до центра рекомбінації. Термічно звільнений полярон може досягти центра люмінесценції: а) за зонним механізмом, який реалізується у кристалах, де полярони мають значну рухливість, тобто не утворюють автолокалізованих станів; енергія термічної активації пастки у цьому випадку визначається енергетичним рівнем, з якого відбувається перехід заряду в поляронну зону; б) якщо релаксовані полярони здатні до автолокалізації, то термічно збуджений заряд може тунелювати в сусідню еквівалентну позицію у ґратці за умови виникнення там відповідної конфігурації іонного оточення, спричиненої тепловим рухом; в) якщо центр люмінесценції знаходиться поблизу пастки, то стає можливим тунелювання збудженого заряду безпосередньо у збуджений стан ЦЛ. Таким чином, варіант а) визначає зонний механізм переміщення носія, термічно звільненого із ЦП, тоді як наступні два механізми реалізуються без участі зони. Енергія активації кратна напівцілому значенню n' у випадку реалізації механізму а), тоді як ціле n' відповідає механізмам б) або в).

Природа пасток, активних в ТЛ. Різними авторами було запропоновано моделі явища ТЛ у ЛГК, які зводяться до трьох основних: електронна, діркова та іонна. Аналіз цих моделей, проведений у нашій роботі [3], показав, що єдиним несуперечливим механізмом є іонний механізм.

Кореляції відношень енергій коливальних квантів і мас атомів аніонів наводять на висновок, що ТЛ-частоти в ЛГК пов'язані з коливанням молекул галоїду, причому ці молекули входять у кожну заповнену пастку, оскільки лише за такої умови можна пояснити існування

осциляторної закономірності для енергій пасток. Такою молекулою може бути, перш за все, H -центр, тобто позавузловий атом галоїду, який утворює з найближчим вузловим іоном галоїду молекулу X_2^- , центровану на галоїдному вузлі у напрямку [110] і зв'язану з двома сусідніми вузловими атомами галоїду.

У роботі [21] розраховано енергії міграції міжвузлових атомів і вакансій в ЛГК. З'ясовано, що мінімальну енергію міграції мають міжвузлові атоми аніонів – H -центри. Ці значення для досліджених кристалів лежать в межах 0.05-0.16 еВ, корелюють з енергіями іонізації пасток (нашій дані), і виражають мінімальну енергію пастки, роль якої відіграє автолокалізований стан H -центра.

Необхідно зазначити, що дірка в релаксованому стані, також має двоцентрову локалізацію в ЛГК і теж може розглядатись як однократно заряджена галоїдна молекула X_2^- (V_K -центр). Однак розрахунки та експеримент [14;18] показують, що локальні частоти, пов'язані з V_K -центром, у досліджених нами кристалах у тричотири рази менші, ніж відповідні ТЛ частоти. Таким чином, є підстава стверджувати, що ТЛ у лужно-галоїдних кристалах зумовлена звільненням H -центрів із пасток з наступною їх рекомбінацією.

Термічно звільнений H -центр може рекомбінувати двома шляхами: на F -центрі та на аніонній вакансії. В першому випадку на місці F -центра виникає вузловий атом галоїду. В роботах [11;12;22] припускається, що енергія H - F рекомбінації трансформується в енергію випромінювального електронного переходу. Однак аналіз показує [19], що випромінювальна ефективність H - F рекомбінації надзвичайно мала. Модель стає логічно завершеною, якщо врахувати ще рекомбінацію H -центрів на аніонних вакансіях [3]. Продуктом цієї реакції є дірка та вузловий аніон, після чого дірка (V_K -центр) рекомбінує випромінювально на F -центрі, утворюючи в результаті вакансію галоїду. Результатом цих двох послідовних реакцій є квант світла, який відповідає характерній смугі випромінювання, присутній в спектрі емісії ТЛ всіх пасток, і заліковування одного F -центра. Концентрація аніонних вакансій при цьому не змінюється.

Висновки. Головний висновок полягає в тому, що існування осциляторної закономірності в енергетичному спектрі зумовлено поляронним ефектом, і ця закономірність є універсальною властивістю кристалів з переважно іонним типом зв'язку. Для встановлення параметрів цієї закономірності необхідні прецизійні вимірювання. Потрібну точність, на наше переконання, може забезпечити лише метод фракційної ТЛ завдяки можливості отримання значної кількості однотипних даних та їх глибокої математичної обробки.

Показано, що в кристалі КВг енергії термічної активації центрів прилипання утворюють осциляторну серію з енергією коливального кванта $\hbar\omega_{TL} = 0.078$ еВ (629 см⁻¹). Знайдена осциляторна закономірність в енергетичному спектрі центрів прилипання підтвердила висновок про те, що ця закономірність зумовлена поляронним ефектом, і має універсальний характер для кристалів з переважно іонним типом зв'язку.

На підставі узагальнення даних по ряду досліджених лужно-галоїдних кристалів запропоновано модель ТЛ в ЛГК на основі процесів термічного збудження та двостадійної релаксації H -центрів.

1. Горбань І.С., Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю. Осциляторні залежності в енергіях пасток в кристалах $ZnWO_4$ // УФЖ – 1995. – Т. 40, № 1-2. – С. 73-76. 2. Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю. Дослідження термолюмінесценції нелегованих кристалів LiF. I. Метод аналізу складних піків термолюмінесценції // УФЖ – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 345-350. 3. Гуменюк А.Ф., Кутовий С.Ю. Дослідження термолюмінесценції нелегованих

кристалів LiF. II. Осциляторна закономірність енергій пасток // УФЖ. – 2005. – Т. 50, № 10. – С. 1125-1132. 4. Гуменюк А.Ф., Кутюков С.Ю. Закономірності в енергіях активації центрів прилипання в кристалах NaCl // УФЖ – 2000. – Т. 45, № 9. – С. 1093-1100. 5. Гуменюк А.Ф., Кутюков С.Ю., Охріменко О.Б. Осциляторні залежності в енергіях центрів прилипання в кристалах CdWO₄ // УФЖ – 1997. – Т. 42, № 7. – С. 870-873. 6. Гуменюк А.Ф., Кутюков С.Ю., Становий О.П. та ін. Осциляторна залежність в енергетичному спектрі центрів прилипання кристалів KCl та NaI // УФЖ – 2009. – Т. 54, (у друці). 7. Блиникоу Г.П., Голоножко В.Н., Гуменюк А.Ф. Энергетический спектр ловушек в кристаллах CsCdCl₃ // Оптика и спектроскопия – 1990. – Т. 69, № 5. – С. 1054. 8. Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Дегода В.Я. та ін. Закономірності в енергіях делокалізації носителей заряда из ловушек в ИАГ // Оптика и спектроскопия – 1993. – Т. 75, № 1. – С. 47-50. 9. Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Омельяненко В.А. Исследование краевой люминесценции монокристаллов теллурида цинка легированных литием // УФЖ – 1988. – Т. 33, № 4. – С. 529. 10. Тейслер Э.С., Луцкий Ч.Б. Распад экситонов на F и H-центры в кристаллах KBr // ФТТ – 1969. – Т. 11, № 11. – С. 3270. 11. Ausin V., Alvares Rivas J.L. Thermoluminescence and annealing of F-centres in KCl gamma irradiated at room temperature // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1972. – Vol. 5, № 1. – P. 82-96. 12. de Castro M.J., Alvares Rivas J.L. Thermoluminescent processes in NaCl irradiated at 80K // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1972. – Vol. 13, № 2. – P. 257-266. 13. Furetta C. Handbook of Thermoluminescence // World Scientific

Publishing – 2003. 14. Goovaerts E., Shoemaker D. Inelastic Light Scattering of the VK Centers in the Alkali Halides // Phys. Stat. Sol. (b). – 1978. – Vol. 88, № 2. – P. 615-621. 15. Gumenjuk A.F., Kutoviy S.Yu. The method of an analysis of complicated thermoluminescent peaks by the example the 141 K peak in LiF // Functional Materials – 2006. – Vol. 13, № 1. – P. 173-178. 16. Gumenjuk A.F., Kutoviy S.Yu. Oscillator rule of the trap activation energies in NaCl crystals // Centr. Europ. J. Phys. – 2003. – Vol. 1, № 2. – P. 307-310. 17. Gumenjuk A.F., Kutoviy S.Yu., Grebenovish M.O. Oscillator regularity of the trap activation energies in Al₂O₃ crystals // Functional Materials – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 314-319. 18. Harding J.H. Vibrational modes of the Vk centres in alkali halides // J. Phys. C: Solid St. Phys. – 1980. – Vol. 13, № 18. – P. 3505-3510. 19. Itoh N., Stoneham A.M., Harker A.H. The initial protection of defects in alkali halides: F and H centre production by non-radiative decay of the self-trapped exciton // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1977. – Vol. 10, № 21. – P. 4197-4209. 20. Murti Y. V. G. S., Murthy K. R. N. Thermoluminescence of alkali halides irradiated at 80 K // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1974. – Vol. 7, № 10. – P. 1918-1928. 21. Rowell D.K., Sangster M.J.L. Calculations of intrinsic defect energies in the alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1981. – Vol. 14, № 21. – P. 2909-2921. 22. Sagastibelza F., Alvares Rivas J.L. Thermoluminescence in LiF (TLD-100) and LiF crystals irradiated at room temperature // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1981. – Vol. 14, № 13. – P. 1873-1889.

Надійшла до редколегії 24.06.09

УДК 535-94

І. Захарченко, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
В. Кошеленко, наук. співроб.,
О. Крилов, студ.,
С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
К. Погребенник, студ.

ВИМІРЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАЖКОЇ ВОДИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Представлено результати вимірювання надмалих концентрацій важкої води у водних розчинах методом інтерференційної рефрактометрії. Визначено, що абсолютно похибка вимірювання концентрації важкої води $\approx 1 - 2$ ppm, що відповідає похибці вимірювання показника заломлення $\approx 0.5 \cdot 10^{-7}$.

Presented are measurements results of the super low heavy water concentration in water solutions by interference technique. Absolute measurement accuracy of heavy water concentration $\approx 1 - 2$ ppm it corresponds to accuracy measurement of refractive index is found to be equal to $\approx 0.5 \cdot 10^{-7}$.

Для вимірювань надмалих концентрацій домішок в речовинах, які прозорі в області світла від ближнього ультрафіолету до ближньої інфрачервоної області, використовують інтерференційні методи [1], методи лазерної спектроскопії [2], методи масспектроскопії [4] та методи ядерного магнітного резонансу [3], що дозволяє впевнено вимірювати концентрації домішок $\sim (1 \div 2)$ молекул на 10^6 молекул основної речовини. В інтерференційних методах використовується явище зміни показника заломлення n основної речовини при введенні до неї сторонніх домішок. Ці методи гарантують малу похибку вимірювань зміни величини показника заломлення Δn . В сукупності з невеликими габаритами відповідного приладу, і часу вимірювання інтерференційні методи вигідно вирізняються серед інших методів визначення надмалих концентрацій домішок.

Для вирішення задачі визначення концентрації важкої води у водному розчині нами був розроблений та виготовлений рефрактометр на базі інтерферометра Жамена, який складається з власне інтерферометра, вимірювальної двокамерної кювети (ВДК), компенсатора Жамена та системи реєстрації просторового положення інтерференційної картини CCD камерою. Компенсатор Жамена забезпечує динамічний діапазон вимірювань Δn від $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}$.

Оптичну схему рефрактометра показано на рис.1. Як видно з рисунку, робочими, тобто такими, що інтерферують, є світлові пучки I' та II', які формують систему (або просторовий набір) інтерференційних смуг (СІС) і представляють собою інтерференційні смуги однакового нахилу, що локалізовані на нескінченності.

Камери вимірювальної двокамерної кювети позначені цифрами I' та II' (рис.1). Нехай довжина камери I' є d_1 , а камери II' – d_2 . Показники заломлення речовин в камерах

I', II' позначимо відповідно n_1, n_2 . Внесок ($\Delta_{\text{вум}}$) кювети в загальну Δ різницю оптичних шляхів променів I', II'

$$\Delta_{\text{вум}} = d_2 n_2 - d_1 n_1 + n_s \Delta a \approx d_2 (n_2 - n_1) + n_s \Delta a + n_1 \Delta d \approx d_2 \Delta n + \Delta_{\text{ку}} \quad (1)$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$; $\Delta a = a_2 - a_1$; $\Delta d = d_2 - d_1$; $\Delta_{\text{ку}} = n_s \Delta a + n_1 \Delta d$; Δa – різниця товщин вікон кювети в каналах променів II, I; n_s – показник заломлення матеріалу вікон; Δd – різниця довжин камер II' та I'.

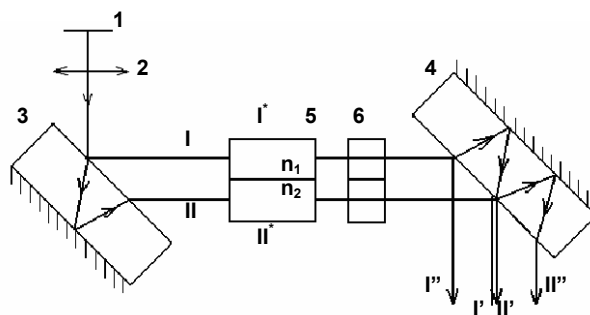


Рис. 1. Оптична схема рефрактометра на базі інтерферометра Жамена.

1 – протяжне джерело випромінювання; 2 – додатня лінза;
3, 4 – плоскопаралельні пластини з дзеркальним покриттям на зовнішніх поверхнях; 5 – двокамерна кювета;
6 – компенсатор Жамена

Звернемо увагу на те, що в камері I' завжди речовина з показником заломлення n_1 (n_1 відоме чи невідоме – не важливо), а зміни речовини стосуються лише камери II'.

Маніпуляції з кюветою (або з речовиною в ній), що змінюють $\Delta_{\text{вум}}$, призводять до зсуву просторового по-

ложення інтерференційної картини. Цей зсув залежить (слабо) від порядку $m = \frac{\Delta}{\lambda}$ в інтерференційній картині

монохроматичного світла [1], тому просторовий зсув інтерференційної картини відслідковуємо за зсувом нульового ($m = 0$) порядку.

Для визначення просторового положення максимуму інтенсивності нульового порядку в інтерференційній картині монохроматичного світла, як правило, використовують кольорові інтерференційні смуги малого порядку від джерела "білого" світла ($\frac{\tilde{\lambda}^2}{\Delta\tilde{\lambda}} \geq \frac{\lambda}{2}$); $\tilde{\lambda}$ – довжина хвилі, на яку припадає максимум густини енергії, розподіленої по λ в широкому ($\Delta\tilde{\lambda}$ – напівширина) спектрі "білого" світла.

При цьому "біла" смуга, що відповідає $\Delta = 0$ ($m = 0$), вкаже на положення максимуму інтенсивності нульового порядку в інтерференційній картині монохромата.

Застосуємо наступний алгоритм вимірювань невідомої величини $\Delta n \equiv n_2 - n_1$. Фіксуємо положення СІС у просторі, коли ВДК розташована так, як показано на рис. 1, тобто камера I знаходиться в каналі I, а камера II* – в каналі II. Далі перевертаємо ВДК на 180° , визначаємо положення СІС у просторі та вимірюємо величину просторового зсуву ΔT інтерференційної картини по відношенню до її стартового положення.

Переверот кювети на 180° еквівалентний внесенню в канал променів II та I додаткової різниці оптичних шляхів $\tilde{\Delta}_{\text{вум}} = -2\Delta_{\text{вум}}$, що еквівалентно зміні знаку перед $\Delta_{\text{вум}}$ у формулі (1).

З цього випливає:

$$\lambda \frac{\Delta m}{2} = \lambda \frac{\Delta T}{2T_0} = \Delta_{\text{вум}} = d_2 \Delta n + \Delta_{ku}, \quad (2)$$

Δm – зсув в порядках; ΔT – зсув в пікселях ПЗС матриці; T_0 – період інтерференційної картини в пікселях (рис. 2).

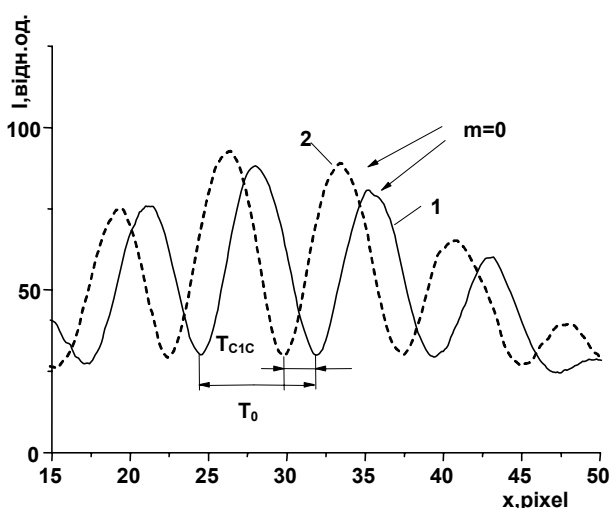


Рис. 2. Просторовий розподіл інтенсивності інтерференційної картини до перевероту ВДК (1) та після перевероту ВДК (2). x – просторова координата СІС. T_0 – період інтерференційної картини, $\Delta T_{C_2C_1}$ – зсув СІС після перевероту. Канал I – водний розчин D_2O з концентрацією – 25 ppm, у каналі II* – 50 ppm

Таким чином, процедура вимірювання невідомої величини Δn , яка певним чином зв'язана з різницею концентрацій важкої води $\Delta C = C_1 - C_2$ у водних розчинах речовин, що розміщені в камерах I та II* відповідно, зводиться до вимірювання просторового зсуву Δm системи інтерференційних смуг при перевероті ВДК на 180° та визначенні величини систематичної похибки Δ_{ku} , як випливає з (2). Це особливо важливо при вимірюванні невеликих різниць величин Δn та пов'язаних з нею величин ΔC .

Систематичну похибку Δ_{ku} , пов'язану з недосконалістю кювети, врахуємо за допомогою (2)

$$\lambda \frac{\Delta T_{ku}}{2T_0} = \Delta_{ku}, \quad (3)$$

де величина ΔT_{ku} визначає просторовий зсув СІС при перевероті ВДК на 180° за умови: в камері I і камері II* речовина з показником заломлення n_1 , тобто $\Delta n = 0$. Напрямок зсуву інтерференційної картини, при цьому, назвемо додатнім.

Після цього отримаємо з (2)

$$n_2 - n_1 = \frac{\lambda (\Delta T - \Delta T_{ku})}{2T_0 d_2}. \quad (4)$$

Показник заломлення водного розчину важкої води D_2O подамо у вигляді ряду Тейлора

$$n_2(C) = n_1(C_1) + k(C - C_1) + \frac{1}{2}k_2(C - C_1)^2 + \dots \quad (5)$$

Обмежимося лінійним членом, оскільки для цього існують експериментальні підстави.

Помістивши в камеру I* розчин з показником заломлення $n_1(C_1)$, а в камеру II* розчин з показником заломлення $n_2(C_2)$, де C_1 і C_2 відомі концентрації D_2O , отримаємо з урахуванням (4) і (5)

$$k = \frac{n_2(C_2) - n_1(C_1)}{C_2 - C_1} = \frac{1}{C_2 - C_1} \frac{\lambda (\Delta T_{C_2C_1} - \Delta T_{ku}(C_1))}{2T_0 d_2}. \quad (6)$$

Після цього, залишивши в камері I* розчин з показником заломлення $n_1(C_1)$, в камеру II* помістимо розчин з показником заломлення $n_2(C_x)$ з невідомою концентрацією C_x важкої води. Тоді $n_2(C_x) - n_1(C_1) = k(C_x - C_1)$

Звідси з урахуванням (4), (6) отримаємо

$$C_x = C_1 + \frac{[\Delta T_{C_xC_1} - \Delta T_{ku}(C_1)](C_2 - C_1)}{[\Delta T_{C_2C_1} - \Delta T_{ku}(C_1)]}. \quad (7)$$

Величина Δn вимірюється з похибкою $\pm \delta(\Delta n)$. З урахуванням (4)

$$\delta(\Delta n) \equiv \frac{\sigma_{\Delta T} \lambda}{2T_0 d_2}, \quad (8)$$

де $\sigma_{\Delta T} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta T_i - \Delta T)^2}{N}}$ – дисперсія величини ΔT ; N – кількість вимірювань.

Концентрація C_x вимірюється з похибкою $\pm \delta(C_x)$ за формулою

$$\delta(C_x) \equiv \sigma_c + \sigma_{\Delta T} \left| \frac{(C_2 - C_1)}{\Delta T_{C_2C_1} - \Delta T_{ku}} \right|, \quad (9)$$

де $\sigma_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - C)^2}{N}}$ – дисперсія при вимірюванні базових концентрацій C_1 та C_2 незалежним (ЯМР) спосо-

бом. Другий доданок в (9) відповідає абсолютній похибці вимірювання концентрації методом, що розглядається в даній роботі.

Застосована в системі реєстрації рефрактометра ПЗС-матриця дозволяє визначити просторовий зсув системи інтерференційних смуг з абсолютною похибкою ± 1 піксель. Період інтерференційної картини T_0 пропорційний довжині хвилі монохроматичного випромінювання λ . В нашому випадку $\lambda = 0.644$ мкм та $T_0 = 75$ пікселів. Це дає змогу порахувати величину абсолютної похибки вимірювань $\delta(\Delta n)$ (8) при $d_2 = 45$ мм.

$$\delta(\Delta n) = 0,5 \cdot 10^{-7}.$$

В нашому розпорядженні були такі зразки водних розчинів, в яких методом ЯМР була визначена концентрація важкої води $C_2(D_2O) = 50$ ppm та $C_1(D_2O) = 25$ ppm. Виміряний просторовий зсув для таких концентрацій $\Delta T_{C_2C_1} = -21$ піксель (рис. 2). При цьому виміряна величина $\Delta T_{ku} = 19$ пікселів, а $\Delta T_{C_2C_1} = 6$ пікселів (рис. 3).

Використавши отримані дані для визначення величини невідомої концентрації C_x отримаємо з формул (7) та (9): $C_x = 33 \pm (\sigma_c + 0.5)$ ppm. Такий же результат отримаємо при $C_1 = 50$ ppm, $C_2 = 25$ ppm. Тоді $\Delta T_{C_2C_1} = 0$ піксель, $\Delta T_{ku} = 40$ пікселів, а $\Delta T_{C_2C_1} = 13$ пікселів.

Запропонований алгоритм вимірювання концентрацій D_2O в водних розчинах з застосуванням рефрактометра на базі інтерферометра Жамена та системою реєстрації на ПЗС-матриці відрізняється високою чутливістю, простотою, експресністю і тим, що істотно не збільшує похибку вимірювань базових концентрацій.

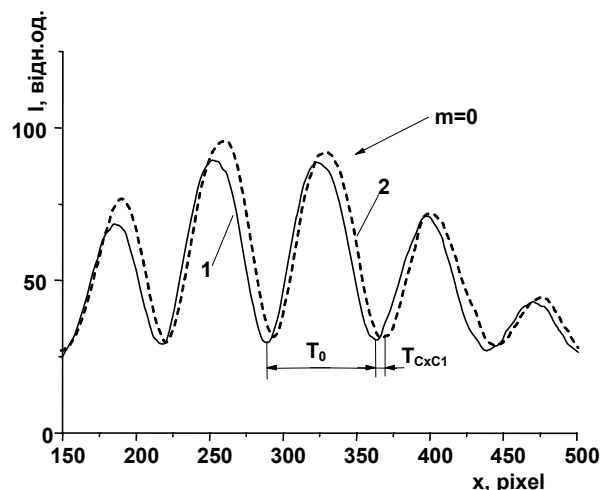


Рис. 3. Просторовий розподіл інтенсивностей інтерференційної картини до перевертання ВДК (1) та після перевертання ВДК (2). x – просторова координата СІС. T_0 – період інтерференційної картини, $\Delta T_{C_2C_1}$ – зсув СІС після перевертання. У каналі I' – водний розчин з концентрацією $D_2O = 25$ ppm, у каналі I'' – водний розчин з невідомою концентрацією D_2O

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М., 1970. 2. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента. – М., 1985. 3. Попп Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., 1962. 4. Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, and Applications / Ed. By Richard B. Cole. – Hardcover, 1997.

Надійшла до редколегії 24.03.10

УДК 537.312

В. Дегода, д-р фіз.-мат. наук,
Г. Василенко, студ.

ЕФЕКТ ПУЛА-ФРЕНКЕЛЯ В КРИСТАЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

В кристалах $ZnSe$ експериментально спостерігається вплив величини прикладеного електричного поля на енергію активації провідності та практично однакові надлінійні вольт-амперні характеристики (ВАХ) темнотової, фото- і рентгенопровідності, при цьому величини провідності відрізняються на порядки. Аналіз показав, що пояснити ці експериментальні особливості можна ефектом Пула-Френкеля, коли від величини електричного поля змінюється час життя носія заряду у вільному стані. Запропонована система визначення коефіцієнта Пула-Френкеля при різних потенціалах взаємодії носія з локальним центром.

The influence of the applied electric field value on the energy of conductivity activation is experimentally observed and also the same ultralinear current-voltage characteristics of dark, photo- and roentgenoconductivity are observed, meanwhile the currents were differing in few orders. Analysis has shown that these experimental specifications can be explained by Poole-Frenkel effect when the charge carrier's free state lifetime changes depending on the value of electric field. Also the system of defining the Poole-Frenkel constant under different potentials of the charge interaction with local center was suggested.

Вступ. Селенід цинку ($ZnSe$) належить до числа найбільш перспективних широкозонних матеріалів типу $A^{II}B^{VI}$ і знаходить широке застосування в створенні приладів короткохвильової напівпровідникової електроніки і систем відображення інформації [3; 9; 10; 14]. Інші перспективні напрямки застосування монокристалічного $ZnSe$ пов'язані з його використанням в якості детектора іонізуючого випромінювання, що стало можливим після розвитку технологій вирощування досить якісних кристалів з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором матеріалу на рівні $10^{10} - 10^{11}$ Ом·см [2]. На сьогоднішній день основним матеріалом для напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання є високочисті монокристалічні германій і кремній. Недоліком цих матеріалів є їх порівняно низьке поглинання рентгенівських та γ -квантів і необхідність охолодження детекторів до низьких температур з метою зменшення їх власної темнотової провідності. Відносно високе значення середнього атомного

номери ($\bar{Z} = 32$) та ширини забороненої зони $E_g = 2.7$ eV (300 K) робить селенід цинку перспективним матеріалом для створення рентгенівських детекторів, які не потребують охолодження в силу надзвичайно малих темнових струмів провідності ($j \sim 10$ pA/mm², 300 K) [2; 10; 14], оскільки важливого значення набуває власна провідність матеріалу детектора. Також для дослідження рентгено- та фотопровідності необхідно знати усі процеси власної провідності, то метою роботи було дослідити темнову провідність монокристала селеніду цинку для подальшого застосування у вивченні рентгено- та фотопровідності $ZnSe$.

Методика експериментальних досліджень. Досліджували власну провідність спеціально нелегованих монокристалів $ZnSe$, які вирощували після попередньої очистки шихти для одержання кристалів з мінімальною концентрацією домішок та максимальним питомим опором. Для дослідження провідності на монокристали ре-

зистивним методом напильовали індієві електричні контакти, до яких підпаявали провідники. Відстань між електродами становила 5 мм. На один електрод подавалася напруга до 1000 В, а інший через наноамперметр був заземленим. Для всіх значень струму провідності виконувалася умова, що вхідний імпеданс наноамперметра є на декілька порядків меншим за електричний опір зразка ZnSe. Експериментальні дослідження проводилися в діапазоні температур від 200 до 430 К. Експериментально одержані температурні залежності темної провідності та відповідні вольт-амперні характеристики (ВАХ).

Температурні залежності темної провідності монокристалів ZnSe. Нелеговані кристали ZnSe високої оптичної якості мають низьку темнову провідність, яка обумовлена термоактиваційною делокалізацією

носіїв. На рис.1 наведені характерні температурні залежності темної провідності трьох різних зразків монокристалів ZnSe. Енергія активації темної провідності визначалася з нахилу температурної залежності провідності від оберненої температури. Фактично, тільки ці три одержані енергії активації (0,3; 0,65 та 1,0 еВ) спостерігаються в високоомних кристалах ZnSe. При підвищенні температури ($T > 400$ К) в усіх зразках спостерігається перехід до енергії активації 1,0 еВ. Близькі до одержаних значень енергій активації спостерігаються в ZnSe і при інших дослідженнях [10]. Важливою особливістю визначення енергії активації провідності є залежність величини енергії від прикладеної до зразка різниці потенціалів (рис.2), тобто величини напруженої електричного поля.

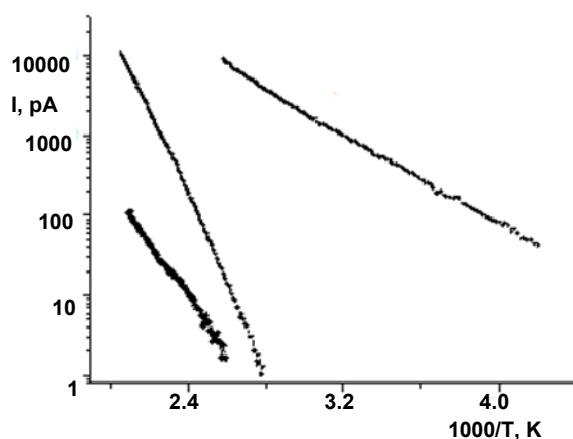


Рис. 1. Температурні залежності темної провідності трьох зразків ZnSe, обумовлені термоактиваційною делокалізацією носіїв з рівнів глибиною $\Delta E = 0,31$ еВ, $\Delta E = 0,67$ еВ та $\Delta E = 0,98$ еВ

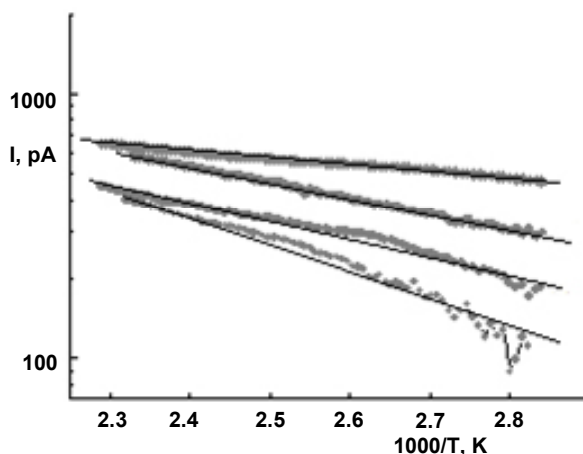


Рис. 2. Температурні залежності темної провідності зразка ZnSe при різних значеннях прикладеної напруги

Важливо одержати відповідь на питання, чи є ці рівні донорними, чи це є пастки для електронів. Оскільки кристали ZnSe були спеціально нелеговані, то напевно вони мають n-тип провідності [3; 16]. На користь того, що власна провідність високоомних кристалів ZnSe обумовлена делокалізацією носіїв з глибоких пасток (0,3; 0,65 та 1,0 еВ) свідчать такі факти. Якщо одержане значення енергії активації визначає положення рівня

Фермі, то реальне положення таких донорних рівнів в забороненій зоні буде вдвічі глибшим і знаходитись поблизу валентної зони. Для цих двох альтернативних варіантів будуть різні кінетичні балансні рівняння (N^- – концентрація вільних електронів, N_D – концентрація донорів, N_T – концентрація глибоких пасток, w_0 – частотний фактор, σ – переріз локалізації, u^- – теплова швидкість вільних електронів)

$$\begin{aligned} \frac{dN^-}{dt} &= (N_D - N^-)w_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) - \sigma_T u^- (N^-)^2 \Rightarrow N^- \sim \exp\left(-\frac{E_T}{2kT}\right) \\ \frac{dN^-}{dt} &= (N_D - N^-)w_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) - \sigma_T u^- N^- (N_T - N_D) \Rightarrow N^- \sim \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

які принципово відрізняються імовірностями локалізації і дають, відповідно, різне енергетичне положення рівня Фер-

мі в забороненій зоні. Для другого випадку рівень Фермі буде знаходитись поблизу (декілька kT) від рівня пастки.

Друге, при значному підвищенні температури (до 420 K) буде відбуватися спустошення більш мілких донорів і зміщується рівень Фермі в забороненій зоні, що повинно приводити до поступової зміни нахилу залежності логарифма провідності від оберненої температури. А це експериментально не спостерігається (рис.1). Третє, якщо провідність обумовлена делокалізацією електронів з глибоких пасток, то в кристалі повинні бути іонізовані мілкі донори. Наявність мілких донорів спостерігається в спектрах крайового свічення [5; 8; 15] при гелійових температурах (рис.3). Слід зазначити, що у високоомних зразках ZnSe неконтрольовані концентрації домішок мілких донорів менша за концентрацію глибоких пасток.

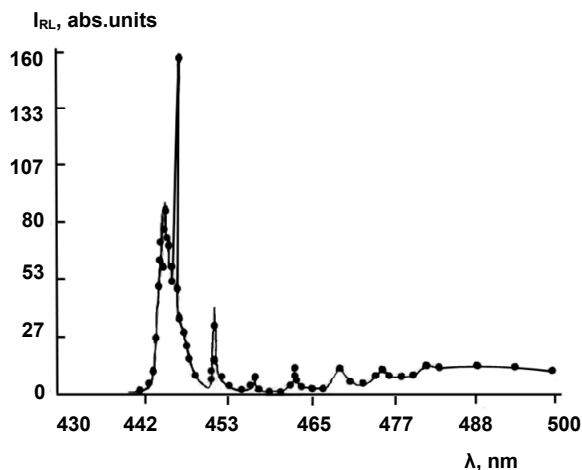


Рис. 3. Спектр крайового свічення ФЛ кристала ZnSe при 4,2 K

Таким чином, власна провідність високоомних кристалів ZnSe напевно обумовлена делокалізацією електронів з глибоких пасток, тобто маємо частково скомпенсований напівпровідник. А енергії термічної активації провідності визначаються глибиною пасток на які переходять електрони з мілких донорів.

Вольт-амперні характеристики темної провідності монокристалу ZnSe. Для встановлення причин того, що при збільшенні величини електричного поля зменшується енергія термічної активації темної провідності кристалів ZnSe досліджувалися вольт-амперні характеристики (BAX) темного струму. На рис.4 наведена характерна вольт-амперна характеристика темної провідності зразка ZnSe при кімнатній температурі (набір експериментальних точок з інтервалом дискретності 2.5 В), яка є надлінійною.

Нелінійність вольт-амперної характеристики може бути пояснена на основі теорії інжекційних струмів. Контакт між зразком та електродами є омичним, а отже поблизу до зони контакту в напівпровідник входить об'ємний заряд. При прикладенні електричного поля інжектовані в зразок електрони втягуються вглиб напівпровідника, що викликає протікання струму. Цей струм буде пов'язаний не з власними електронами в зоні провідності, а з інжектованими електронами з електричного контакту [7]. Якщо причиною надлінійності вольт-амперної характеристики є інжекційний струм, то залежність струму від прикладеної напруги буде квадратична функція ($i \sim U^2$). Аналіз вольт-амперних характеристик, отриманих при дослідженні нашого зразка монокристалу ZnSe, показує, що залежність темного струму від прикладеної зовнішньої напруги добре апроксимується функцією $i \sim U^{1.3}$. Якщо порівняти BAX темної провідності з BAX фотопровідності та рентгеноп-

ровідності [4], то для них форма залежності $i(U)$ залишається такою ж, хоча величина провідності зростає на декілька порядків. Це означає, що надлінійність BAX не пов'язана із інжекцією носіїв заряду з електричних контактів. Надлінійність вольт-амперних характеристик не можна також пояснити локальним нагріванням матеріалу зразка за рахунок джоулевого тепла, яке виділяється при протіканні струму, оскільки потужність нагрівання не перевищує $2 \cdot 10^{-6}$ Вт. Для фото- та рентгенопровідності джоулева потужність збільшується на порядки, але залишається недостатньою для помітного локального нагрівання, що підтверджують характер їх BAX. Надлінійність BAX в ZnSe напевно обумовлена ефектом Пула-Френкеля [1; 6; 11-13].

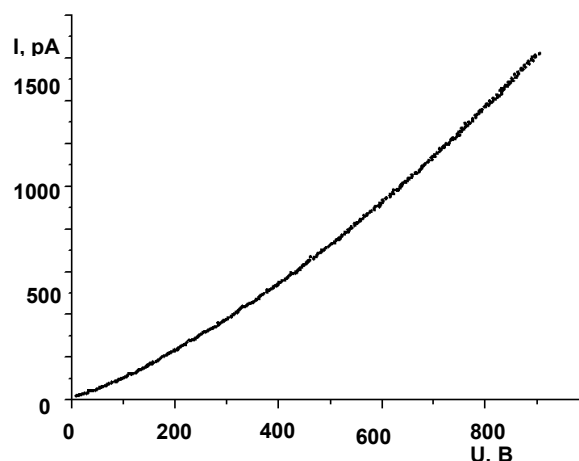


Рис. 4. BAX темної провідності монокристалу ZnSe при кімнатній температурі

Ефект Пула-Френкеля (ЕПФ) є одним з ефектів, що проявляються в напівпровідниках в сильних електричних полях. Він полягає у зниженні енергії активації локальних рівнів електричним полем ($E=U/L$), що призводить до збільшення концентрації носіїв струму в напівпровідниках за рахунок зменшення часу життя носіїв заряду в локалізованому на пастках стані

$$I = e\mu n_0 \frac{U}{L} \exp\left(\frac{\beta \cdot U^{1/2}}{L^{1/2}}\right), \quad \beta = \frac{\sqrt{e^3}}{kT\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (2)$$

де β – коефіцієнт Пула-Френкеля [11], який не залежить від природи пастки, а обумовлений тільки температурою та діелектричною проникливістю напівпровідника. Вольт-амперна характеристика у координатах Пула-Френкеля $\ln(i/U) = f(U^{1/2})$ має бути прямою [6]. Для прикладу на рис. 5 наведена така експериментальна залежність темної провідності. Відповідні вольт-амперні характеристики темної провідності нашого зразка для температур від 280 до 420 K у пул-френкелівських координатах можна вважати прямими. Таким чином, надлінійні BAX темної провідності кристалів ZnSe можна пояснити ефектом Пула-Френкеля.

Ефект Пула-Френкеля при різних потенціалах взаємодії. Ефект Пула-Френкеля (ЕПФ) прийнято розглядати для потенціальної кривої взаємодії пасток з вільними носіями кулонівського типу. Але у реальних кристалах найчастіше ці криві мають більш складний характер. Тому розглянемо ефект Пула-Френкеля для чотирьох різних типів потенціалів: 1) $\phi(r) \sim \frac{1}{r}$;

2) $\phi(r) \sim \frac{1}{r^2}$; 3) $\phi(r) \sim \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$; 4) $\phi(r) \sim \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right)$.

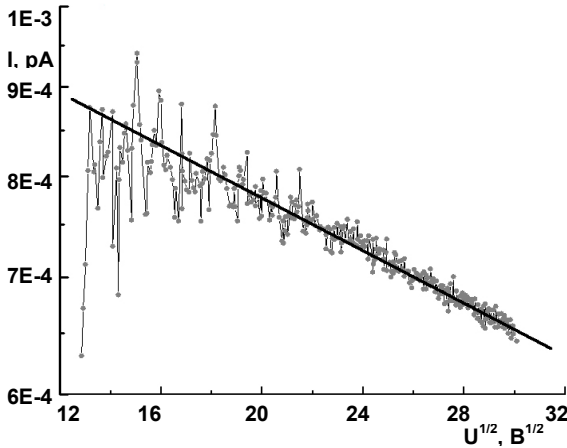


Рис. 5. ВАХ темної провідності ZnSe у координатах Пула-Френкеля (T=295 K)

1) Для класичного розгляду ЕПФ в присутності зовнішнього електричного поля E потенційна енергія взаємодії локального центру з вільним електроном набуває вигляду [1]:

$$\phi_1(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - eEr. \quad (3)$$

Цю потенціальну енергію можна переписати у вигляді:

$$\phi_1(r) = -\frac{2R a_0}{\epsilon r} - eEr,$$

де $R = 13.6$ еВ – стала Рідберга для атома водню, $a_0 = 0,053$ нм – радіус Бора, оскільки

$$2Ra_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (4)$$

Знаходження зміни величини бар'єру для електрона, що рухається по полю є звичайна математична задача на знаходження максимуму функції (3). Для цього береться похідна рівняння (3) та прирівнюється нулю. Для координати максимуму одержуємо:

$$r_m = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 E}}.$$

Тоді величина, на яку зменшується бар'єр під дією поля буде:

$$\Delta E_T = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}} E. \quad (5)$$

Відповідна залежність $\Delta E_T(U)$ наведена на рис.6а.

Слід відмітити, що зменшення висоти бар'єру ΔE_T не залежить від глибини пастки, а визначається тільки параметрами кулонівської взаємодії. Це приводить до того, що імовірності термічної делокалізації для усіх пасток змінюються однаково.

$$\begin{aligned} w_i(E) &= w_{i0} \exp\left(-\frac{E_i - \beta\sqrt{E}}{kT}\right) = \\ &= w_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}\right) = w_i(E=0) \cdot \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}\right) \end{aligned}$$

Співвідношення (4) пов'язує потенціал іонізації з розмірами орбіти локалізації електрона на пастці, що дозволяє оцінити розміри радіуса локалізації для інших видів потенціалу. Будемо вважати, що виконується

$$E_T a_i = \frac{2Ra_0}{\epsilon} \Rightarrow a_i = \frac{a_0}{\epsilon} \frac{R}{E_T}$$

Для випадку $E_T = 0.4$ еВ, $\epsilon = 9$ маємо $a_i \approx 0,2$ нм. Це означає, що розрахунки для не кулонівських потенціалів необхідно проводити для різних значень a_i (рис.6).

2) Потенціал взаємодії центра з електроном описується квадратичною гіперболою та з урахуванням зовнішнього поля:

$$\phi_2(r) = -E_T \left(\frac{a_2}{r}\right)^2 - eEr. \quad (6)$$

Аналогічний розв'язок для r_m одержуємо у вигляді:

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{2a_2^2 E_T}{eE}}.$$

Зміна енергії активації електрона з пастки буде

$$\Delta E_T = \frac{3}{\sqrt[3]{4}} \sqrt[3]{E_T (eE a_2)^2}. \quad (7)$$

Відповідні залежності для різних значень a_2 наведені на рис.6б. Зменшення потенціалу іонізації носія з пастки буде пропорційна $E^{2/3}$, але коефіцієнт пропорційності буде суттєво залежати від a_2 .

3) Якщо потенціальна енергія взаємодії електрона з пасткою визначається експоненціальною залежністю

$$\phi_3(r) = -E_T \exp\left(-\frac{r}{a_3}\right) - eEr, \quad (8)$$

то маємо максимум цієї функції буде при:

$$r_m = a_3 \ln\left(\frac{E_T}{eE a_3}\right).$$

На відміну від кулонівської взаємодії r_m визначається співвідношенням енергії термічної делокалізації до додаткової потенціальної енергії, яку створює зовнішнє поле на орбіті локалізованого носія. Зменшення енергії активації від величини поля

$$\Delta E_T = eE a_3 \left(1 + \ln \frac{E_T}{eE a_3}\right) \quad (9)$$

буде ще ближче до лінійної залежності (рис.6в). Але по величині зменшення висоти бар'єра при експоненційному потенціалі маємо майже вдвічі менші зміни ніж при кулонівському потенціалі. Це обумовлено тим, що експоненційний потенціал є більш короткодіючим ніж кулонівський.

4) У випадку потенціалу локального точкового центра у вигляді гауссіана при наявності зовнішнього поля

$$\phi_3(r) = -E_T \exp\left(-\frac{r^2}{a_4^2}\right) - eEr, \quad (10)$$

маємо два екстремуми, координати які визначаються рівнянням:

$$\left(\frac{r_m}{a_4}\right) \exp\left(-\frac{r_m^2}{a_4^2}\right) = \frac{eE a_4}{2E_T}, \quad (11)$$

і не розв'язуються в аналітичному вигляді. Розв'язки можна одержати або із застосуванням табульованої функції Ламберта (Lambert W), або наближено. Перший корінь (r_{m1}) рівняння (11) визначає зміну положення мінімуму потенціальної ями в електричному полі, і очевидно, що

$r_{m1} < a_4$. Тому можна вважати, що $\exp\left(-\frac{r_{m1}^2}{a_4^2}\right) \approx 1$ і маємо

наближений розв'язок $r_{m1} = a_4 \sqrt{\frac{eE a_4}{2E_T}}$. Величина E_T під дією поля 10^3 В/см збільшується всього на $2 \cdot 10^{-8}$ еВ, чим можна знехтувати. Оцінка другого кореня (r_{m2}) рівняння (11), який $r_{m2} > a_4$, дає

$$r_{m2} \approx a_4 \sqrt{\ln\left(\frac{6E_T}{eE a_4}\right)}.$$

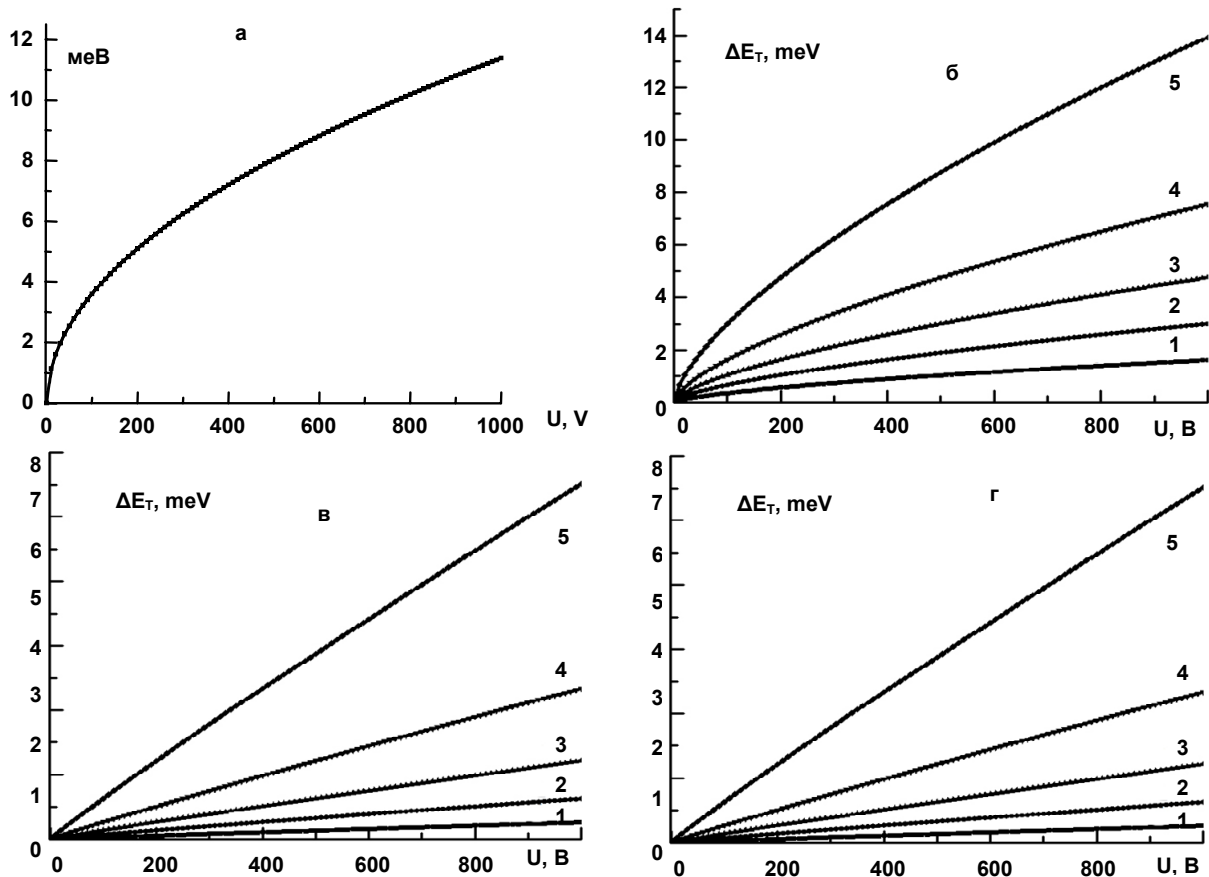


Рис. 6. Залежність зміни енергії активації пасток від величини прикладеного поля для потенціалів ϕ_1 (а), ϕ_2 (б), ϕ_3 (в), ϕ_4 (г), розраховані для пастки $E_T = 0,4$ eВ в матеріалі з $\epsilon = 9$ при значеннях радіуса локалізації a_i : 1 – 0,2 нм; 2 – 0,5 нм; 3 – 1,0 нм; 4 – 2,0 нм; 5 – 5,0 нм

Зменшення висоти потенціального бар'єра для делокалізації носія визначається:

$$\Delta E_T = eEa_4 \left[\sqrt{\ln\left(\frac{6E_T}{eEa_4}\right)} + \frac{1}{\sqrt{\ln\left(\frac{6E_T}{eEa_4}\right)}} \right] \approx eEa_4 \sqrt{\ln\left(\frac{6E_T}{eEa_4}\right)}, \quad (12)$$

Оскільки другий доданок в квадратних скобках значно менший за перший доданок. Результати числових розрахунків $\Delta E_T(U)$ наведені на рис.6г. Видно, що подальше зменшення короткодії потенціалу призводить до помітного зменшення ефекту Пула-Френкеля.

Проведені числові розрахунки ефекта Пула-Френкеля для різних потенціалів взаємодії локального центра з носієм заряду показують, що зменшення короткодії потенціалу призводить до зменшення впливу зовнішнього електричного поля на величину термічної делокалізації носія з пастки. Фактично спостерігається зменшення коефіцієнта Пула-Френкеля, але характер залежності від величини поля наближається до лінійної. Необхідно зазначити, що в цьому розгляді не враховувалися тунельні переходи електрона з локального центра у зону провідності.

Висновки. Власна провідність кристалів селеніду цинку визначається наявністю мілких донорних центрів та концентрацією глибоких пасток для електронів. Термічна глибина пасток зменшується в зовнішньому електричному полі та спостерігається надлінійна залежність вольт-амперних характеристик темнотної, фото- та рентгенопровідності ZnSe, що пояснюється ефектом Пула-Френкеля. Ефект Пула-Френкеля був проаналізований для чотирьох типів потенціалу взаємодії локального центра (пастки) з

електроном. Встановлено, що перехід від далекодіючого кулонівського потенціалу до короткодійних потенціалів призводить до зменшення ефекту Пула-Френкеля.

1. Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясевич И.Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках – С.-Петербург, 1997.
2. Весна Г.В., Гуцуляк Х.В., Дегода В.Я. и др. Рентгенопроводимость поликристаллического селенида цинка // Неорган. матер. – 1997. – т. 33, № 2. – С. 178-180.
3. Георгобидани А.Н., Шейнман М.К. Физика соединений A^{II}B^{VI}. – М. 1986.
4. Дегода В.Я., Софійенко А.О. Фосфоресценція і релаксація струму в селеніді цинку після фото- та рентгєнєвського збудження // Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки. – 2008, в.3, с. 151-159.
5. Іванова Н.К., Недеоголо Д.Д. и др. Люмінесценція зв'язаних екситонних комплексів в монокристаллах ZnSe // ФТТ. – 1981, т.23, №9. – с.2693-2699.
6. Козлов А.М., Рильков В.В. Эффект Пула-Френкеля для примеси бора в кремнии в сильных греющих электрических полях // ФТП – 1997. – т. 31, в. 7, с. 777-780.
7. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М. 1973.
8. Леденцов Н.Н., Иванов С.В., Максимов В.М. и др. Люмінесценція локалізованих електронно-дірочних пар в області фундаментального поглинання структур Zn(S,Se)-(Zn,Cd)Se с квантовими ямами. // ФТП. – 1995. – т.29, №1. – с.65-69.
9. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. – М. 1992.
10. Недеоголо Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. – Кишинев, 1984.
11. Тагеев Б.Г., Тагеев О.Б., Джаббаров Р.Б. и др. Эффект Пула-Френкеля и спектроскопия локальных уровней в полупроводниках. // Fizika-riyaziyyat ve texnika elmleri seriyasi. – 2003, №5 (1).
12. Darwishy S., Riady A.S. and Soliman H.S. Electrical conductivity and the effect of temperature on photoconduction of n-ZnSe/p-Si rectifying heterojunction cells. // Semicond. Sci. Technol. – 1996, vol.11, N 1, p. 96-102.
13. Hu B., Karczewski G., Luo H., Samarth N., Furdyna J.K. Gallium-related defect centers in molecular-beam-epitaxy-grown ZnSe films: influence of electric field on thermal emission of electrons. // Phys. Rev. B. – 1993, vol.47, N 15, p.9641-9649.
14. Strinifellow G.B., Bube R.H. Photoelectronic properties of ZnSe crystals. // Phys. Rev. – 1968, vol.171, N 3, p.903-915.
15. Tournie E., Morhain C. Photoluminescence of ZnSe singl crystals grown by solid-phase recrystallization // Appl. Phys. Lett. – 1996. – v.68, N10. – p.1356-1358.
16. Yao T., Zhu Z. Doping characteristics of N-doped p- ZnSe and Cl-doped n- ZnSe. // Phys.Stat. Sol. (b) – 1995. – vol.187, N2. – p.387-392.

УДК 532.74

І. Дорошенко, канд. фіз.-мат. наук,
В. Погорелов, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Є. Чернoleвська, асп.

АГРЕГАЦІЯ МОЛЕКУЛ В РІДКИХ СПИРТАХ: КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ І КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

Зареєстровано Фур'є-спектри інфрачервоного поглинання рідких спиртів від метанолу до деканолу. Виконано квантово-хімічне моделювання їх структури та фізичних параметрів. З'ясовано, що в рідкій фазі молекули спиртів об'єднуються у циклічні кластери, енергія зв'язку яких росте із збільшенням кількості молекул у кластері.

FTIR spectra of liquid alcohols from methanol to decanol were registered. Computer simulation of their structure and physical parameters was carried out. It was founded that in liquid state the alcohol molecules are aggregated in cyclic clusters, the bonding energy of which increases with the increasing the number of molecules in the cluster.

Вступ Асоційовані рідини, такі як, наприклад, вода або спирти, відносяться до особливого класу рідин – частково впорядкованих рідин. Часткова впорядкованість в них зумовлена сильними міжмолекулярними водневими зв'язками, завдяки яким окремі молекули об'єднуються у кластери. Структуру спиртів та процес кластероутворення в них досліджувало багато авторів, як з експериментальної, так і з теоретичної точки зору. Особлива увага в літературі звертається на дослідження структури рідкого метанолу, оскільки він є найближчим аналогом води та найменшою органічною молекулою, зручною для виконання теоретичних розрахунків та моделювання. На початку 1960-х років Л. Полінг [1] запропонував циклічний гексамер як найбільш ймовірну форму молекулярних утворень в рідкому метанолі. Структура рідкого метанолу досліджувалась різними методами: розсіянням нейтронів [2] та рентгенівських променів [3], коливальною [4] та фемтосекундною спектроскопією [5]. Були зареєстровані спектри інфрачервоного поглинання метанольних кластерів з різною (фіксованою) кількістю молекул в кластері в гелієвих краплях [6].

У 2007 році канадські дослідники Сьюзан та Рассел Бойд у детальному огляді, присвяченому дослідженням метанольних кластерів методами комп'ютерного моделювання [7], повідомили про результати моделювання поверхонь потенціальної енергії для кластерів, що складаються з різної кількості молекул метилового спирту $(\text{CH}_3\text{OH})_m$, $m = 2 - 12$. Вони зробили висновок про те, що найстійкішими є циклічні кластери, в яких n молекул метанолу з'єднані n водневими зв'язками. Ці результати є дуже подібними до результатів наших попередніх досліджень, оприлюднених у 2004 році [8]. Беручи до уваги всі вищенаведені факти, було вирішено продовжити експериментальне дослідження та комп'ютерне моделювання для гомологічного ряду спиртів $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, $n = 0 - 9$.

Головною метою нашого дослідження є вивчення такої міжмолекулярної взаємодії як водневий зв'язок в гомологічному ряді простих спиртів, оскільки властивості асоційованих рідин визначаються, головним чином, характеристиками сітки водневих зв'язків. При комп'ютерному моделюванні структури асоційованих рідин слід брати до уваги як внутрішньомолекулярні взаємодії, які визначають геометрію окремої молекули (довжини зв'язків та кути між ними), так і міжмолекулярні взаємодії (які в даному випадку зумовлені утворенням водневих зв'язків). Порівняння результатів розрахунків з експериментально зареєстрованими спектрами дозволяє проаналізувати адекватність обраних комп'ютерних моделей.

Експеримент

Експериментальну частину роботи було виконано в лабораторії інфрачервоної Фур'є-спектроскопії фізично-

го факультету Вільнюського університету (Литва). Для реєстрації спектрів інфрачервоного поглинання FTIR-спектрометр VERTEX 70 фірми Bruker.

Було зареєстровано спектри інфрачервоного поглинання рідких спиртів від метанолу до деканолу, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, $n = 0 - 9$, які реєструвались з роздільною здатністю 4 cm^{-1} в спектральному діапазоні $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ методом повного внутрішнього відбивання (ATR – attenuated total reflection). Метод ATR полягає в тому, що інфрачервоний промінь спрямовується через елемент внутрішнього відбивання з високим показником заломлення. Інфрачервоне світло повністю відбивається від задньої поверхні елемента, яка контактує із зразком. Показник заломлення зразка при цьому повинен бути нижчим за показник заломлення елемента внутрішнього відбивання, оскільки тільки у такому випадку можна досягти явища повного внутрішнього відбивання. Дані про інфрачервоне поглинання зразка отримуються завдяки тому, що після відбивання від границі елемент/зразок інфрачервоне світло під невеликим кутом потрапляє у сам зразок.

Результати та обговорення

Зареєстровані спектри інфрачервоного поглинання рідких спиртів від метанолу до деканолу представлені на рис. 1. Видно, що спектри всіх спиртів подібні, спостерігаються лише незначні відмінності в інтенсивностях коливальних смуг. Коливальна смуга з частотою близько 1000 cm^{-1} відповідає $\text{C}-\text{O}$ коливанням і є найбільш інтенсивною у випадку метанолу. Потім її інтенсивність зменшується від метилового до децилового спирту. Коливальні частоти $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ належать коливанням CH_3 - та CH_2 -груп. Оскільки кількість CH_2 -груп на одну молекулу зростає від метанолу ($n = 0$) до деканолу ($n = 9$), інтенсивність відповідних коливальних смуг також зростає. Варто відмітити, що в усіх спектрах рідких спиртів існує широка смуга з частотою близько 3000 cm^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язаних OH -груп. В той же час було помічено відсутність коливаних біля 3700 cm^{-1} (коливної частоти вільної гідроксильної групи). Таким чином, можна зробити висновок про те, що в усіх цих спиртах молекули об'єднуються в кластери. Більше того, ці кластери мають циклічну форму без вільних гідроксильних груп.

Комп'ютерне моделювання

Для одержання модельних спектрів було використано програму Gaussian 03. У розрахунках застосовувався метод теорії функціоналу густини (прийнята англійська аббревіатура – DFT (density functional theory)) в наближеннях біекспонентного атомового базису 6-31G(d,p), гібридного обмінного трипараметричного функціоналу Беке та обмінно-кореляційного функціоналу Лі, Янга, Парра (B3LYP) [9,10]. Теоретичні принципи, що лежать в основі цієї програми, – метод функціонала густини та наближення Хартрі-Фока.

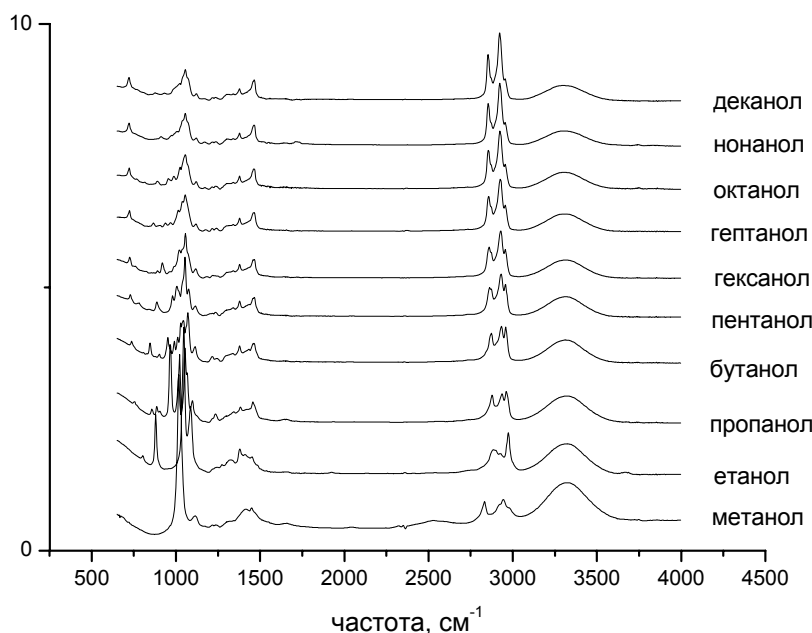


Рис. 1. Зареєстровані спектри інфрачервоного поглинання рідких спиртів

Комп'ютерне моделювання було виконано для метанолу, етанолу, пропанолу, ізопропанолу та двох ізомерів бутанолу одним зі студентів нашої лабораторії О. Євлевським, тож ми мали змогу досліджувати Н- зв'язок для молекул з різними масами та різним положенням гідроксильних груп в молекулах. Були отримані величини внутрішньомолекулярних відстаней (С–О, О–Н, О–О) та міжмолекулярних відстаней О–Н для різних кластерів. Після оптимізації структури було обраховано енергії молекулярних кластерів, що склалися з 2, 3, 4 та 5 молекул спиртів. Коли ми порівняли їх з обрахованими енергіями ізольованої молекули, з'ясувалося, що енергія дисоціації зростає разом зі збільшенням розміру кластеру. Це можна пояснити існуванням водневого зв'язку і об'єднанням молекул спиртів в складні структури. Тобто різницю між енергіями окремих молекул та молекулами в кластерах можна інтерпретувати як енергію Н-зв'язку.

Розраховані параметри (міжмолекулярні відстані, енергія дисоціації та дипольний момент) для п'яти-молекулярних кластерів різних спиртів і для різних кластерів пропанолу наведені в таблицях 1 та 2, відповідно.

З результатів розрахунків неважко побачити, що енергія водневого зв'язку (в перерахунку на один зв'язок) зростає з збільшенням розміру кластера і досягає максимуму в 10 ккал/моль для кластерів, що складаються з 5-6 молекул. Ця величина енергії водневого зв'язку однакова для всіх досліджуваних спиртів. Це означає, що якщо процес утворення водневого зв'язку є головною причиною структурних модифікацій в рідких спиртах, то молекулярну структуру цих рідин головним чином визначає номер (положення) гідроксильного зв'язку в них, і вона не залежить від внутрішньої структури молекули.

Таблиця 1. Розраховані параметри для п'яти-молекулярних кластерів різних спиртів

Параметри	Метанол	Етанол	Пропанол	Ізопропанол	Бутанол_1	Бутанол_2
С-О, Å	1,12	1,43	1,42	1,43	1,43	1,44
О-Н, Å	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98
О-О, Å	2,71 2,69	2,72	2,67 2,68 2,69	2,68 2,69 2,71 2,74	2,72 2,71 2,70 2,74	2,73 2,75 2,80 2,90
О-Н, Å	1,71-1,76	1,72-1,73	1,68-1,70	1,69-1,76	1,72	1,76-1,93
Енергія дисоціації, ккал/моль	10,11	9,97	10,22	9,88	9,69	9,08
Дипольний момент, D	0,85	0,87	0,46	0,79	1,05	1,55

Таблиця 2. Розраховані параметри для різних кластерів пропанолу

Параметри	Мономер	Димер	Тример	Тетрамер	Пентамер
С-О, Å	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
О-Н, Å	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99
О-О, Å	-	2,86	2,74-2,76	2,70 2,72	2,67 2,68 2,69
О-Н, Å	-	1,91	1,83-1,86	1,71-1,75	1,68-1,70
Енергія дисоціації, ккал/моль	-	4,22	7,86	9,54	10,22
Дипольний момент, D	1,80	2,13	0,91	0,23	0,46

Також було виявлено, що всі конфігурації з мінімальними енергіями (окрім лінійного ланцюжка димера) є циклічними. Просторова геометрія кластерів визначається розташуванням водневого зв'язку в одній площині. Це і визначає структуру кластерів спиртів. Розрахунки показали, що довжина міжмолекулярних водневих зв'язків насправді не залежить від кількості молекул в кластері. В той же час довжини міжмолекулярних O...H та O...O зв'язків зменшуються зі зростанням розміру кластера. Ці дані корелюють з тим фактом, що зі зростанням кількості молекул, що утворюють кластер, відбувається зміцнення водневого зв'язку.

Висновки

Як видно з отриманих експериментальних даних, молекули всіх досліджуваних спиртів від метанолу до деканолу в рідкій фазі об'єднуються у кластери. Найменшу енергію зв'язку мають циклічні кластери. Ці результати підтверджуються відсутністю коливальної смуги вільного гідроксилу в коливальному спектрі.

Величина енергії гідроксильного зв'язку (в перерахунку на один зв'язок) збільшується зі зростанням роз-

мірів кластера і досягає 10 ккал/моль в кластерах, що складаються з 5-6 молекул.

Величина енергії водневого зв'язку в кластерах усіх розмірів практично однакова для всіх досліджуваних спиртів. Це означає, що молекулярна структура визначається головним чином кількістю водневих зв'язків в них і не залежить від внутрішньомолекулярної структури.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України.

1. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. – NY, 1960.
2. Sarkar S., Joarder R.N. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 99. – P. 2032.
3. Wilson K.R., Cavalleri M., Rude B.S., Schaller R.D., Catalano T., Nilsson A., Saykally R.J., Pettersson L.G. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 10194.
4. Pogorelov V., Bulavin L., Doroshenko I., Fesjun O., Veretennikov O. // J. Mol. Struct. – 2004. – V. 708. – P. 61.
5. Buck U., Huisken F. // Chem. Rev. – 2002. – V. 100. – P. 3863.
6. Laenen R., Gale G.M., Lascoux N. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 10708.
7. Boyd S.L., Boyd R.J. // J. Chem. Theory Comput. – 2007. – V. 3. – P. 54.
8. Doroshenko I., Lizengevych O., Pogorelov V., Savransky L. // Ukr. J. Phys. – 2004. – V. 49. – P. 540.
9. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 1372.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648.

Надійшла до редколегії 12.06.09

УДК 535.16:534.341

М. Ісаєв, студ.,
А. Кузьмич, канд. фіз.-мат. наук,
Р. Бурбело, д-р фіз.-мат. наук

КІНЕТИКА ТЕМПЕРАТУРНИХ РОЗПОДІЛІВ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ ПРИ ДІЇ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

В роботі представлено результати аналізу, які пояснюють загальну тенденцію в особливостях процесу поширення тепла в напівпровідникових структурах з модифікованими властивостями приповерхневого шару при опроміненні їх коротким лазерним імпульсом.

In the present work the results explaining the general tendency in the peculiarities of the process of heat distribution in semiconductor structures with modified properties of surface layer under a pulse laser irradiation are presented.

1. Вступ

Дослідження фотоакустичного відгуку в конденсованому середовищі дозволяють з'ясувати природу явищ, які відбуваються у процесі енергоперетворення "світло – тепло – звук". Головним тут є використання теплових хвиль як носіїв інформації про властивості досліджуваної речовини. Це створює унікальну можливість діагностувати підповерхневі властивості об'єктів дослідження, і є дуже важливим для розв'язку багатьох задач матеріалознавства, і в першу чергу, напівпровідникового [3] (гетероструктури, іонноімплантовані, епітаксії ні та пористи матеріали).

В роботі розглянуто процес формування температурних профілів в просторово неоднорідних структурах на основі Si при їх опроміненні коротким лазерним імпульсом.

2. Математична модель

Розглянемо наступне залежне від часу нелінійне рівняння термодифузії:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(T, z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + f(z) \cdot g(t), \quad (1)$$

де D – коефіцієнт температуропровідності, і в загальному випадку залежить від просторової координати (у неоднорідних зразках) та від температури; $f(z)$ – функція, що характеризує просторовий розподіл джерел тепла у зразку. Для випадку, що розглядається (джерелом тепла є лазерне випромінювання, що поглинається матеріалом) $f(z) = E(1-R) \alpha \exp(-\alpha z)/(cp)$. Функція $g(t)$ – характеризує часовий розподіл джерел енергії, і

у випадку одиночного імпульсу має вигляд $g(t) = H(t) - H(t - \tau)$ де $H(t)$ – функція Хевісайда. У подальших розрахунках величини: $E = 10$ МВт/см², $\tau = 20$ нс, $R = 0.37$, $\alpha = 5 \cdot 10^4$ см⁻¹, $c = 0.8$ Дж/(г К), $\rho = 2.3$ г/см³ – мають постійне значення. Будемо аналізувати лише зміни коефіцієнту температуропровідності.

На практиці найчастіше реалізуються наступні граничні умови: $(\partial T / \partial z)|_{z=0} = 0$ – відсутність відтоку тепла

від поверхні зразка в зовнішнє середовище; $T|_{z=z_{\max}} = 0$ – контакт нижньої поверхні зразка з термостатом ($z_{\max} = 300$ мкм – товщина зразку); початкова умова: $T(z, t = 0) = 0$ – рівномірний розподіл температури в зразку до опромінення (не обмежуючи загальності, початкову температуру приймемо за кімнатну; розглянемо лише перевищення над початковою температурою).

Розглянемо випадки опромінення коротким лазерним імпульсом зразка з модифікованими властивостями поверхневого шару (двошарова структура) та для порівняння – однорідного зразку. Для визначеності будемо розглядати монокристалічний кремній – p -Si:

$D = 0.94$ см²/с, $N_p \approx 10^{20}$ см⁻³ та іонно-легований шар

p^+ -Si: $N_p \approx 10^{20}$ см⁻³, $D = 0.25$ см²/с на кристал підкладці з монокристалічного кремнію [2]. Для однорідного зразка та двошарової структури оцінимо також внесок залежності коефіцієнта температуропровідності від температури $D(T)$ в процес поширення тепла.

3. Коефіцієнт температуропровідності не залежить від температури

3.1. Однорідний зразок ($D = \text{const}$)

Проаналізуємо розподіл температури при опроміненні однорідного за структурою зразку. Будемо вважати, що коефіцієнт температуропровідності не залежить від температури. В такому випадку розв'язок рівняння (1) можна отримати в аналітичному вигляді:

$$T_1(z, t) = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} f_n(t) \times \cos(a_n z), & t \leq \tau \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n(\tau)}{\exp(-a_n D \tau)} \cdot \exp(-a_n D t) \times \cos(a_n z), & t \geq \tau \end{cases},$$

де

$$f_n(t) = \frac{2}{z_{\max}} \cdot \frac{I(1-R)\alpha}{c\rho D a_n^2} \cdot \frac{1}{a_n} \cdot \frac{(-1)^n \exp(-\alpha z_{\max}) + \alpha/a_n}{1 + (\alpha/a_n)^2} \cdot (1 - \exp(-a_n^2 D t)),$$

$$a_n = \left(\frac{\pi}{2} + \pi n \right) \frac{1}{z_{\max}}.$$

На рис. 1а представлені розраховані температурні профілі при опроміненні зразка Si лазерним імпульсом тривалістю $\tau = 20$ нс в різні моменти часового циклу "нагрів – кінець нагріву – охолодження". Такі часові проміжки вибрано, щоб продемонструвати загальну тенденцію процесу поширення тепла.

3.2. Структурно неоднорідний зразок ($D = D(z)$)

Проаналізуємо температурний розподіл при опроміненні зразка монокристалічного кремнію з іонно-легованим шаром товщиною $d_{p+} = 0,6$ мкм. Структуру будемо моделювати системою, що складається з двох шарів. Коефіцієнт температуропровідності верхнього шару D_1 , ($z < d_{p+}$), нижнього (кристал підкладка Si) шару – D_2 , ($z \geq d_{p+}$)

Відповідні криві температурних профілів, як результат чисельного розрахунку рівняння (1) методом кінцевих елементів, представлені на рис.1б.

Як видно з рис. 1, температурні профілі в зразку можна описати функцією виду $T = F(z, t, D_1, D_2, d_{p+})$. Дана функція в точці $z = d_{p+}$ має розрив похідної 1-шого роду, що є наслідком моделі "різкої границі", і фізично виникає внаслідок умови нерозривності потоків через границю поділу перший – другий шари ($D_1 (\partial T / \partial z)|_{z=d-0} = D_2 (\partial T / \partial z)|_{z=d+0}$). При умові $D_1 = D_2$ форма даної кривої переходить в форму кривої, що відповідає однорідному зразку.

Порівнюючи результати п.3.1 та п.3.2 видно, що наявність модифікованого шару (структурної неоднорідності) призводить до зменшення області локалізації теплової енергії, що в свою чергу призводить до збільшення температури на поверхні.

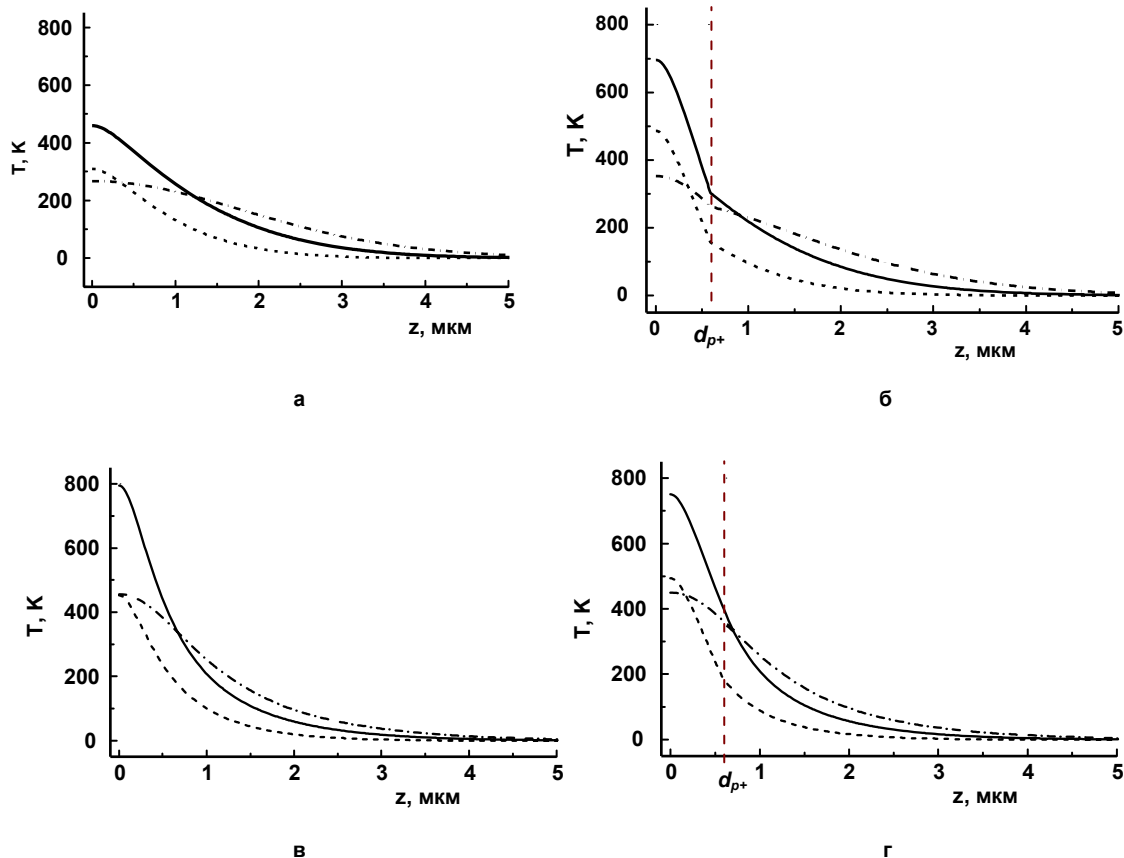


Рис.1. Розподіл температури у однорідному зразку Si (а,в) та структурі p-p+ Si (б,г) в різні моменти часового циклу (--- $t = 10$ нс, — $t = \tau = 20$ нс, - · - $t = 30$ нс); а,б – коефіцієнт температуропровідності не залежить від температури $D \neq D(T)$, в,г – коефіцієнт температуропровідності залежить від температури $D = D_0 / (1 + \alpha T)$

4. Коефіцієнт температуропровідності залежить від температури ($D = D(T)$)

4.1. Однорідний зразок ($D = \text{const}$)

В даному випадку ситуація принципово ускладнюється, оскільки коефіцієнт температуропровідності починає залежати від температури. Для знаходження температурних профілів використаємо аналогічно як і в [1]. модифікований метод сіток.

Для розрахунку температурних профілів, які наведені на рис.1в використано представлення коефіцієнта температуропровідності монокристалічного Si у вигляді $D = D_0 / (1 + aT)$ [3].

Порівнюючи результати п.3.1 та п.4.1 видно, що наявність фізичної нелінійності ($D = D(T)$) також призводить до зменшення області локалізації теплової енергії, що в свою чергу призводить до збільшення температури в приповерхневому шарі матеріалу.

4.2. Структурно неоднорідний зразок ($D = D(z)$)

Схема для розрахунку температурних профілів у цьому пункті принципово не відрізняється від схеми описаної в п.4.1.

З огляду на те, що процес розсіяння фононів на дефектах (при вказаних в п. 2 концентраціях домішок) домінує над розсіянням на фононах, будемо вважати, що верхній шар має постійний коефіцієнт температуропровідності $D_1 = 0,25 \text{ см}^2/\text{с}$. Температуропровідність нижнього шару представимо у вигляді $D_2 = D_0 / (1 + aT)$.

Підкреслимо, що і в цьому випадку (як і п. 2) залежності температурного профілю (рис.1г) мають розрив першої похідної, що обумовлений різницею у величині коефіцієнтів температуропровідності першого і другого шарів, але він дещо нівелюється внаслідок спадної залежності коефіцієнта температуропровідності від температури.

Порівнюючи результати п. 4 (температуро залежний випадок) звернемо увагу, що наявність шарів у зразку (просторова неоднорідність п. 4.2) не призводить до суттєвих відмінностей у кривих температурних профілів на відмінну від результатів п. 3 (температуро незалежний випадок), де наявність $D = D(z)$ суттєво впливає на форму температурного профілю.

5. Висновки

В роботі показано вплив теплової структури матеріалу на кінетику процесу поширення тепла в напівпровідникових структурах при дії імпульсного лазерного випромінювання.

Проаналізовано випадки як просторової так і температурної залежностей коефіцієнту температуропровідності на формування часових розподілів температури на поверхні модельних зразків.

1. Ісаєв М., Кузьмич А, Бурбело Р. // Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, серія: фізика. – 2008. – №8-9. – С.58-60.
2. Теплопроводность твердых тел: Справочник / Под ред. А.С. Охотина. – М., 1984.
3. Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology: Vol. 4, Semiconductors and Electronic Materials / Eds. Mandelis A., Hess P. – Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 2000.

Надійшла до редколегії 29.08.09

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЛАКСАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПОЛІМЕРНИХ КЕРАТИНОВИХ ВОЛОКОН ЗА ДОПОМОГОЮ АКУСТИЧНОЇ ІНТЕРФЕРОМЕТРІЇ

За допомогою акустичної інтерферометрії виконані дослідження механічних релаксаційних властивостей хімічно оброблених та необроблених біополімерних кератинових волокон (волосся людини) на частоті $f=12930$ Гц. Встановлено, що в інтервалі температур $+20...+140^{\circ}\text{C}$ температурна поведінка дійсної частини модуля Юнга та модуля динамічних втрат хімічно необробленого волокна мають неактиваційний характер, в той час як температурні залежності дійсної частини модуля Юнга та модуля динамічних втрат мають чітко виражену релаксаційну ділянку при температурі 83°C .

Mechanical relaxation properties of chemically processed and intact biopolymer keratin fibers (human hair) have been studied by acoustical interferometry at $f=12930$ Hz. Temperature dependence of the Young's modulus real part and dynamic loss modulus in the temperature range $+20...+140^{\circ}\text{C}$ reveals no activation behavior for the intact biopolymer keratin fibers and has an activation region near $+83^{\circ}\text{C}$ for the chemically processed hair.

Дослідження релаксаційної поведінки біополімерних кератинових волокон (волосся людини) у зв'язку з широким використанням хімічної обробки з медичною та косметичною метою мають велике практичне значення для медичної та біологічної фізики. Незважаючи на те, що такі дослідження були започатковані досить тривалий час тому [4], ще й досі відсутнє чітке розуміння механізму релаксаційних процесів, які виникають в хімічно оброблених кератинових біополімерах.

Природними біополімерними кератиновими волокнами є волосся людини, також кератин входить до складу шкіри та нігтів, вовни [5]. Макромолекули білку кератину можуть існувати у трьох конформаціях: α -спіральної, β -листої та аморфної надстисненої форми. В кератині різні макромолекули або різні частини однієї молекули зв'язані дисульфідними зв'язками, які відіграють роль стабілізатора структури кератину та роблять кератин нерозчинним у воді [1].

Метою цієї роботи є дослідження релаксаційної поведінки кератинових волокон, хімічно оброблених тіогліколевою кислотою.

Полімерне волокно, зокрема, і біополімерне кератинове волокно, при поширенні у ньому звукових хвиль демонструє в'язкопружну поведінку. Для дослідження в'язко-пружних властивостей полімерних волокон в ультразвуковому діапазоні нами застосований метод акустичної інтерферометрії, вперше запропонований Пірсом [6]. Вимірювання виконані на створеному на кафедрі молекулярної фізики автоматизованому акустичному інтерферометрі [3].

Нами досліджено серії нефарбованого хімічно необробленого жіночого волосся. Вік дівчат 22 роки. Очищені від пилу, жиру та зв'язані між собою для досягнення довжини 1,20 м, волокна являли собою вихідні зразки для акустичної інтерферометрії.

Для аналізу впливу хімічної обробки на структуру та релаксаційні властивості біополімерних кератинових волокон ми порівнювали результати вимірів вихідних хімічно необроблених зразків та зразків із штучно зруйнованими дисульфідними зв'язками. Для отримання таких зразків використані ті ж біополімерні кератинові волокна, релаксаційні властивості яких досліджувались без хімічної обробки. Для руйнування дисульфідних зв'язків кератинові волокна оброблялись розчинами тіогліколевої кислоти (хімічна формула HSCH_2COOH), яку використовують для хімічної завивки волосся, різної концентрації з витримкою 10 хвилин при температурі 35°C .

Стала температура під час обробки підтримувалась за допомогою термостату MLH-8W. Було виготовлено 4

серії зразків, витриманих в розчинах тіогліколевої кислоти з об'ємними концентраціями: 4мл/36мл, 2мл/36мл, 1мл/36мл та 0,5мл/36мл.

Після обробки зразки промивались, знежирювались, висушувались та зв'язувались у волокно довжиною 1,20 м, необхідною для акустичного експерименту.

Густина кератину визначена терезами Мор-Вестфала і становила: $\rho = (1337 \pm 1) \text{ кг/м}^3$. Під час вимірювання густини було вжито заходів для видалення бульбашок повітря, які вкривали волокна.

Середній діаметр кератинового волокна, вимірюваний на мікроскопі з використанням об'єкт-мікрометра становив $d=(0,095 \pm 0,005) \text{ мм}$.

Первинними експериментальними результатами вимірювань при акустичних інтерферометричних дослідженнях є акустичні інтерферограми – залежності $U(l)$ амплітуди коливань зразка від відстані між джерелом ультразвуку – магнітостриктором та приймачем при певній температурі. Типова акустична інтерферограма показана на рис. 1.

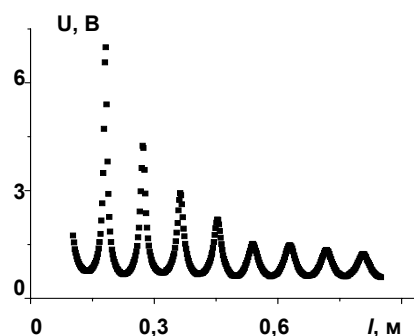


Рис. 1. Залежність амплітуди коливань зразка від відстані між випромінювачем та приймачем в точці дотику акустичного приймача з волокном

Нами отримано акустичні інтерферограми біополімерних кератинових волокон в інтервалі температур від 20°C до 140°C з кроком 3°C , а в областях температур $(60-70)^{\circ}\text{C}$ та $(95-105)^{\circ}\text{C}$ – з кроком 1°C .

З отриманого набору інтерферограм були розраховані температурні залежності дійсної частини модуля Юнга та модуля динамічних втрат, коефіцієнту поглинання звуку та швидкості поширення звуку в кератиновому волокні [2].

На рисунках 2–9 приведені результати вимірювань хімічно необробленого зразка та зразка, хімічно обробленого тіогліколевою кислотою з об'ємною концентрацією 2мл/36мл.

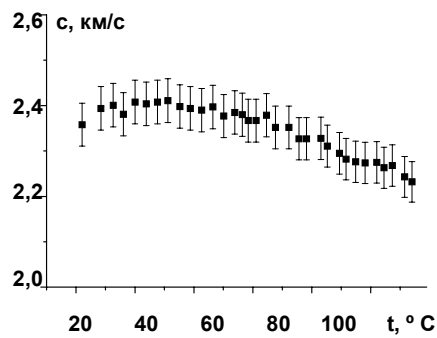


Рис. 2. Температурна залежність швидкості поширення звуку c в хімічно необробленому зразку

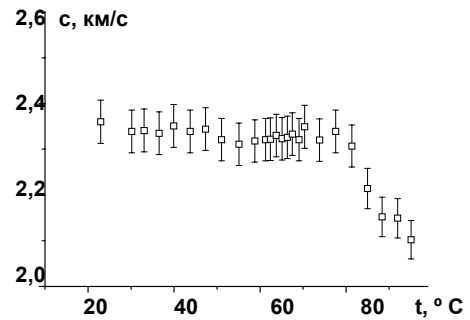


Рис. 3. Температурна залежність швидкості поширення звуку c в хімічно обробленому зразку

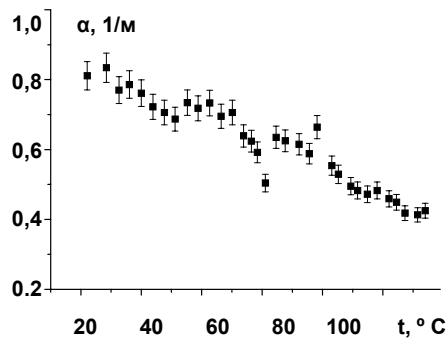


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнту поглинання звуку α в хімічно необробленому зразку

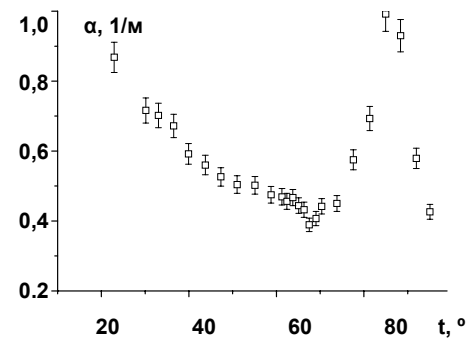


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнту поглинання звуку α в хімічно обробленому зразку

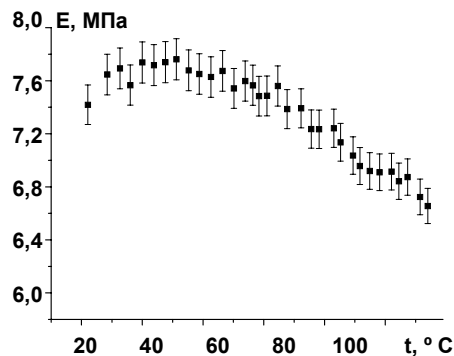


Рис. 6. Температурна залежність дійсної частини модуля Юнга для хімічно необробленого зразка

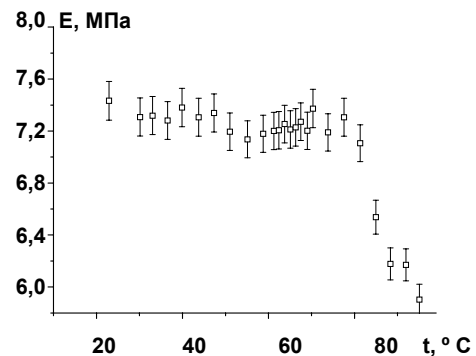


Рис. 7. Температурна залежність дійсної частини модуля Юнга для хімічно обробленого зразка

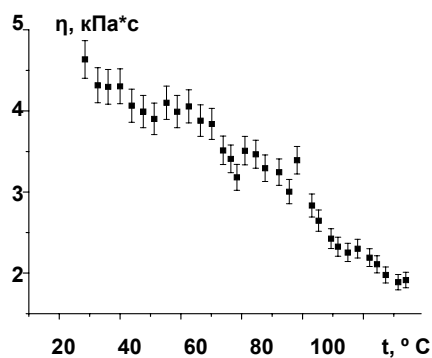


Рис. 8. Температурна залежність модуля динамічних втрат для хімічно необробленого зразка

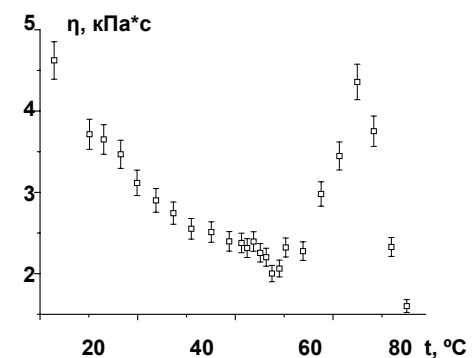


Рис. 9. Температурна залежність модуля динамічних втрат для хімічно обробленого зразка

Проаналізувавши вигляд кривих температурної залежності дійсної частини модуля Юнга кератинових волокон та динамічної в'язкості, можна зробити такі висновки. Температурні залежності модуля Юнга та динамічної в'язкості в хімічно необробленому біополімерному кератиновому волокні в інтервалі температур $+20...+140^{\circ}\text{C}$ мають неактиваційну природу. На температурній залежності дійсної частини модуля Юнга $E(T)$ спостерігається "сходінка", а на температурній залежності коефіцієнту поглинання звуку $\alpha(T)$ спостерігається пік з центром при температурі $+83^{\circ}\text{C}$. Це свідчить про активаційну природу цього піку [6].

УДК 537.32.

В. Копань, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
І. Хуторянська, студ.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ У ГРАФІТОВИХ ПОРОШКАХ

Досліджено при 293-330K термо-е.р.с. (ТЕРС) термопари, складеної з полікристалічного графітового зразка і порошкового. ТЕРС зростає, коли діаметр частинок порошку зменшується від $h=0,2\text{мм}$ до $h\sim 0,001\text{мм}$, а потім, в інтервалі $h=(0,001-0,0005)\text{мм}$, ТЕРС спадає до значень ТЕРС порошка з нанотрубок. В цьому інтервалі h ТЕРС виникає завдяки тунелюванню носіїв заряду від гарячої до холодної частинок порошка.

The difference between the thermoelectric power (TEP) of the graphite bulk specimen and a powder's specimen of graphite was measured at 293-330K. The TEP is increasing when diameter of powder's particle is decreasing from $h=0.2\text{mm}$ to $h\sim 0.001\text{mm}$, and then the TEP is decreasing in interval $h=(0.001-0.0005)\text{mm}$ to value TEP of powder of nanotubes. In this interval h the TEP is owing to electron's tunneling from a hot particle to a cold particle of the powder.

Вступ

В 1964 році експериментально було доведено, що в термопарі, одною віткою якої є дріт діаметром $h=0,25\text{мм}$, а другою – фольга товщиною $h=1,5\cdot 10^{-3}-2,5\cdot 10^{-2}\text{мм}$, з'являється термо-е.р.с. E_T [5; 6]. Обидві вітки були виготовлені з золота складу 99, 999% з однаковою густиною дефектів кристалічної будови. E_T тим більша, чим менше h тонкого дроту. Так само зі зменшенням h зразка наростає і питомий електроопір ρ . Таке явище називається розмірним ефектом термо-е.р.с. (РЕТ) або електроопору.

Розмірні ефекти впливають на роботу інтегральних мікросхем, в яких товщина мікропровідників між мікрокристалами напівпровідників становить $0,05-0,001\text{мкм}$. Розмірний ефект індивідуальних мікропровідників, наприклад, плівок, вивчати важко, бо на його величину впливають підкладки. Найчастіше досліджують залежність $E_T(h)$ і $\rho(h)$ на зразках, спресованих з порошків або сплетених з волокон [3; 4]. В графітових зразках $E_T(h)$ і $\rho(h)$ зменшуються зі зростанням температури спікання порошків; вивчати такий РЕТ також важко, тому вивчають залежність E_T від розміру зерна.

Раніше досліджувалась залежність E_T вуглецевих порошків від розміру частинок [2]. Було знайдено, що диспергування не впливає на E_T крекінгового коксу, якщо термообробка здійснена при низьких ($T<1700\text{K}$) і високих ($T\sim 2273\text{K}$) температурах, а диспергування зразків піролізного коксу впливає на E_T . Фізична природа розмірного ефекту не досліджена у вуглецевих графітових порошках, бо на величину E_T впливають (окрім розмірів кристалітів) технологія одержання матеріалів, хімічний склад, і навіть, географічне розташування шахт, в яких добувають вугілля.

Мета роботи – дослідження залежності термо-е.р.с. E_T насипних (неспечених) вуглецевих порошків від розміру частинок порошку.

Методика досліджень

Термо-е.р.с. вимірювали за допомогою потенціометра з малим вхідним опором (20 Ом) та ціною поділки

Для встановлення природи виникнення цього піку потрібні додаткові дослідження.

1. Ненинцук К. Д. Органическая химия: У 2 т. – М., 1963. – Т. 2.
2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М., 1973. Сенчугов С.П. Утворення граничного шару в композитних волокнах при старінні: Дис...канд. фіз.-мат. наук. – К, 2003.
4. Уолл Р.А., Морган Д.А., Дешер Ж.Ф. Множественность механических релаксационных процессов в человеческом волосе // Переходы и релаксационные явления в полимерах/ Под ред. Бойера Р. – М., 1968.
5. Keratin / Bendit E.G., Feughelman M. // Encyclopedia of polymer science and engineering: in 10 vol. – NY, 1987. – Vol. 8.
6. Pierce G.W. Piezo-electric oscillators applied to the precision measurements of sound in air and carbon dioxide at high frequencies // Proc. Am. Acad. – 1925. – Vol. 60. – P. 261-269.

Надійшла до редколегії 08.12.09

10^{-8} В . Еталонна вітка термопари – це циліндр діаметром 5 мм і довжиною 30 мм з високочистого ($99,994\%$) графіту, кінці якого затиснуті в холодній ($T_{1X}=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) та гарячій ($T_{2X}=62\pm 0,05^{\circ}\text{C}$) мідних клемах. Зразок – це циліндр з еластичної пластмаси ("кембрик"), наповнений вуглецевим порошком і затиснутий в гарячій та другій холодній ($T_{2X}=T_{1X}\pm 0,0001^{\circ}\text{C}$) мідних клемах. Паразитні термо-е.р.с., що виникають в точках електроконтактну вуглецевої термопари з мідними холодними клемами, не перевершують 10^{-8} В [1].

Були досліджені зразки з нанотрубок (діаметром 53 нм) та з графітових порошків. Останні виготовлені з того ж графіту, що і еталон, шляхом 100-годинного розмелювання в графітовому тиглі, наповненому графітовими уламками. Продукти розмолу були просіяні на ситах. Фракція з $h=20-0,1\text{ мкм}$ була розмішана у воді. Суспензію відстоювали у пластмасовій трубці висотою 1 м . Після заморожування трубки, її розрізали на відрізки. Після висушування одержали фракції з $h<20\text{ мкм}$. Всі графітові порошки були відпалені при 600°C протягом 2-х годин у вакуумі $10^{-4}\text{ мм. рт. ст.}$ для того, щоб в них була однакова густина дефектів кристалічної будови. Ділянка термопари, що знаходилась між гарячою і холодними клемами, мала довжину $14-15\text{ мм}$.

На рис. 1 наведено залежність $E_T(h)$ від розміру частинки графітового порошку h . Густина всіх зразків була однаковою і рівною $0,01-0,012\text{ г/см}^3$. Бачимо, що зі зменшенням h $E_T(h)$ спочатку зростає, а потім спадає до значення термо-е.р.с. для нанотрубок. Згідно теорії [5], в тонких дротах відбувається непружне розсіювання носіїв зарядів на поверхні дроту, тому його питомий опір ρ стає більшим за питомий опір ρ_0 масивного зразка, в якого довжина вільного пробігу носіїв $l<h$. Тому

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0 = \left(\frac{3l}{3h}\right)\rho_0 \quad (1)$$

Термо-е.р.с. E_T залежить від $\Delta\rho$. В нашому випадку, коли еталон є масивний ($h=5\text{ мм}$) графітовий циліндр,

$$E_T = \frac{E_{0T}}{(\rho_0 / \Delta\rho) + 1} \left\{ \frac{(d \ln \Delta\rho / dE)}{(d \ln \Delta\rho_0 / dE)} - 1 \right\}_{E_0}, \quad (2)$$

де E – енергія вільних носіїв зарядів (електронів, наприклад), E_F – енергія Фермі, E_{0T} – абсолютна термо-е.р.с. масивного зразка.

Рівняння (2) справедливе, коли:

✓ виконуються правило Матісена і закон Відемана-Франца;

✓ тепло, що переносять вільні електрони по вітках термопар, не залежить від переносу тепла фононами.

В графіті ці умови виконуються [3]. Тоді

$$E_T = \frac{\pi^2 K_B^2 T I}{4e E_F h} \left\{ \frac{d \ln I(E)}{d \ln E} \right\}_{E_0}, \quad (3)$$

де K_B – стала Больцмана, e – заряд електрона, $I(E)$ – вільний пробіг носія заряду.

Ми вимірювали E_T при постійній різниці температур між гарячим і холодним "спаями" термопар і при постійному ∇T . В довільно вибраному перерізі зразка $T \sim \text{const}$, $E \sim \text{const}$, $I(E) \sim \text{const}$. Тому

$$E_T \sim \frac{\alpha}{h}. \quad (4)$$

Гіперболу (4) ми спостерігаємо на рис. 1 до $h \sim 1$ мкм. Однак, E_T може зростати до нескінченності лише з точки зору математики, а не фізики. Так, $E_{T1} = 15 \cdot 10^{-6}$ В/К при $h = 0.05$ мм (рис.1). Отже, згідно (4),

$$\alpha = 7.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{В} \cdot \text{мм}}{\text{К}}.$$

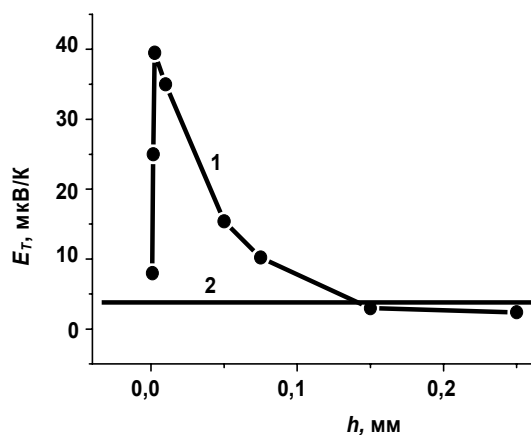


Рис. 1. Залежність термо-е.р.с. E_T від розміру частинки h (крива 1) графітового насипного порошку та рівень E_T (2) для вуглецевих нанотрубок діаметром 53нм.

Якби (4) була справедлива і для порошку нанотрубок з $h_2 \sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм, то термо-е.р.с. дорівнювала б $E_{T2} \sim 7.5 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-5} = 150$ В/К. Насправді, як видно з рис.1, $E_{T2} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ В/К. Отже, існує межа придатності (4), існує додаткова причина зменшення E_T порошоків при зменшенні h . При $h < 20$ мкм частинки графітового порошку мають форму пластинок. Розглянемо фрагмент ділянки порошкової вітки термопар (рис. 2). Вище ми проаналізували непружне розсіювання носіїв зарядів, що дифундують у напрямку від гарячого перерізу T_2 до T_1 і обумовлюють термострум I_θ і дифузійну $E_{T\theta}$. В графітових матеріалах частина термо-е.р.с., обумовлена розсіюванням електронів на фононах, спостерігається при

$T \sim 10\text{-}20$ К [2]. Ми її не беремо до уваги, бо потік фононів у порошках малий. Крім того, вимірюємо E_T при $T = 293\text{-}333$ К. Ці температури для графіту низькі, бо його температура Дебая $\theta \sim 2300$ К. Тому можна вважати, що I_θ обумовлений тунелюванням зарядів з гарячої частинки порошку в холоднішу через тунельний бар'єр товщиною ω . Всі зразки мали приблизно однакову густину ρ , бо ми їх обережно утрамбовували в "кембріку" паличкою, поки його вага не досягла певного значення. При цьому частинки графіту орієнтувались переважно так, як показано на рис. 2. Коли $\rho = \text{const}$, $L = \text{const}$, а $H \rightarrow 0$ і $h \rightarrow 0$, то і ширина потенціального бар'єру $\omega \rightarrow 0$. Полегшується тунелювання зарядів, починається їх перехід з гарячої частинки в холодну по стрибковому механізму зі змінною довжиною стрибка. Тому зменшується E_T . Це і спостерігаємо на рис. 1 після $h < 1$ мкм. Отже, розмірний ефект термо-е.р.с. порошоків визначається двома складовими:

$$E_T = \beta E_T'' + \gamma E_T', \quad (5)$$

де E_T'' – термо-е.р.с., обумовлена розсіюванням зарядів на поверхнях, паралельних градієнту температур ∇T ; E_T' – термо-е.р.с., спричинена тунелюванням зарядів через перпендикулярні до ∇T зазори між частинками.

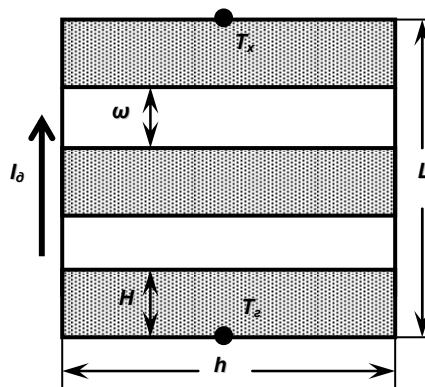


Рис. 2. Схема ділянки порошкової вітки термопар, що складається з трьох графітових пластин товщиною H

Ми розглянули крайні випадки орієнтації поверхонь частинок. В дійсності є статистичний розподіл їх по кутах орієнтації, що враховується множниками β і γ в (5).

Висновки

1. Термо-е.р.с. графітового порошку спочатку зростає зі зменшенням діаметру частинки порошку, потім спадає до рівня термо-е.р.с. вуглецевих нанотрубок.

2. Розмірний ефект термо-е.р.с. порошку обумовлений двома механізмами: розсіюванням вільних зарядів на бічних поверхнях частинок порошку і тунелюванням з гарячої частинки в сусідню холодну через зазор між частинками.

1. Борисенко В.Д., Копань В.С., Бессонов В.Б. Термоэлектрическое устройство для контроля неоднородности материалов. АС СССР №750357. Бюллетень изобретений. - 1980. - №27. 2. Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. - Минск, 1976. 3. Мацуй Л.Ю. Структура та електрофізичні властивості вуглеграфітових матеріалів і інтеркальованих сполук на їх основі: Автореф. дис. д-ра фіз.-мат. наук. - К., 2005. 4. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. - М., 1972. 5. Huebener R.P. Thermoelectric Si Ze Effect in Pure Gold // Phys.Rev. - 1964. - Vol. 136A. - P.1740. 6. Huebener. R.P. Electrical Resistivity and Thermoelectric Power of Lattice Defects in Metals // Phys.Rev. - 1965. - Vol.138A. - P.803.

УДК 535.372

В. Косач, асп.,
В. Яшук, д-р фіз.-мат. наук,
В. Сиромятников, д-р хім. наук, проф.,
З. Войтенко, д-р хім. наук, проф.,
Т. Єгорова, канд. хім. наук, мол. наук співроб.,
І. Шпак, студ.

ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАРВНИКА САФРАНІН Т

Були досліджені особливості спектральних властивостей Сафраніну Т. Проведено ряд експериментів по дослідженню спектральних характеристик барвника, зокрема: поглинання, флюоресценцію, збудження та фосфоресценцію розчинів Сафраніну Т при кімнатній температурі та 77 К. Визначено квантовий вихід флюоресценції розчину даного барвника у етанолі та оцінено положення першого синглетного та триплетного електронних рівнів молекули.

The peculiarities of the dye Safranin T spectral properties were investigated. A number of experiments on investigation of the dye spectral characteristics particularly: absorption, fluorescence, excitation and phosphorescence of Safranin T solution at room temperature and 77 K were carried out. The fluorescence quantum yield of the dye solution in ethanol was obtained and a position of the first singlet and triplet energy levels of the molecule was evaluated.

Вступ

В останні десятиліття люмінесценція органічних сполук все більше і більше привертає до себе увагу розробників джерел світла нового покоління, що зумовлено в першу чергу широкими можливостями застосування органічних матеріалів у різноманітних галузях науки і техніки. Наприклад, органічні матеріали активно використовуються у медицині, біології, техніці: дисплейних технологіях, у створенні низькоенерговитратних джерел світла, сонячних елементів, польових транзисторів і т.п.[2; 8; 10]

Зокрема органічні люмінесцентні матеріали представляють інтерес як потенційні компоненти для виготовлення джерел світла з "білим" спектром випромінювання близьким до видимої ділянки сонячного світла та працюючих зі значно меншими, порівняно зі звичайними освітлювальними джерелами, енерговитратами.[7; 11] В цьому контексті варто відзначити зацікавленість розробників джерел світла у дослідженні органічних "червоних" молекулярних випромінювачів, як для виготовлення власне "червоних" електролюмінесцентних джерел світла, так і для застосування їх в якості хромофорів у виготовленні "білих" органічних світло-випромінюючих пристроїв. Підтвердженням актуальності дослідження нових червоних барвників може слугувати достатньо значна кількість робіт присвячених цій тематиці, про які повідомлялося в останні декілька років.[1; 3; 9].

В даній роботі досліджувалися спектральні властивості барвника Сафранін Т, який вже застосовується у біології, в якості барвника для флюоресцентної мікроскопії, у фізиці, хімії.[5; 6] Промислова доступність цього барвника, а також певні хімічні особливості, що дозволяють приєднувати його до полімерного ланцюга, роблять Сафранін Т перспективним "червоним" хромофором для застосування у виготовленні органічних світло-випромінюючих пристроїв. Однак спектральні властивості даної сполуки вивчені недостатньо.

Об'єкти досліджень та методика експерименту

Сафранін Т (2,8-dimethyl-3,7-diamino-phenazine) є низькомолекулярною сполукою (Рис.1), що відноситься до ряду феназінових барвників і є похідним від N-фенілфеназону. У звичайному стані являє собою іонну сіль (в якості аніону виступає хлор), що має вигляд кристалічного порошку "вишневого" кольору. Розчиняється у багатьох розчинниках (вода, етанол, діоксан) утворюючи прозорий розчин подібного до порошку кольору.

Досліджувалися спектральні властивості барвника, а саме положення смуг поглинання, флюоресценції та фосфоресценції, квантового виходу флюоресценції, на предмет можливості застосування його у виготовленні "білих" органічних світлодіодів. Барвник досліджувався у розчиненому стані при кімнатній температурі, а також

при температурі рідкого азоту (77 К). В якості розчинника слугували етанол та діоксан. Для розрахунку квантового виходу флюоресценції порівнювався спектр флюоресценції розчину Сафраніну Т та розчину еталонного барвника з відомим квантовим виходом. В якості останнього слугував розчин Родаміну 6Ж в етанолі. Порівняльні виміри спектрів флюоресценції проводились в ідентичних умовах. Довжина хвилі збудження (λ_{36}) та концентрації барвників обирались таким чином, щоб забезпечити рівність оптичних густин досліджуваних зразків.

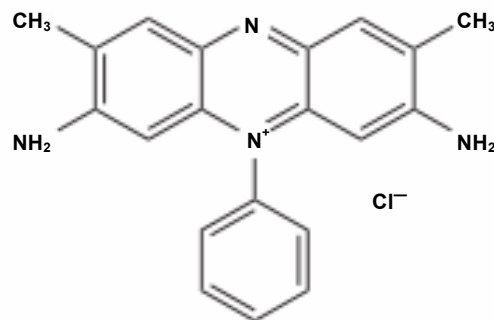


Рис. 1. Структурна формула Сафраніну Т

Для вимірювання спектрів флюоресценції, фосфоресценції та збудження використовувався спектрофлуориметр Carry Eclipse виробника "Varian". Для вимірювання спектрів поглинання використовувався двоканальний спектрофотометр Specord UV VIS.

Результати

На рис.2,а наведено спектри флюоресценції, збудження та поглинання розчину Сафраніну Т у етанолі. З рисунку видно, що смуга флюоресценції розчину досліджуваного барвника у етанолі лежить в області 500-700 нм, що зумовлює червоний колір флюоресцентного випромінювання. Дзеркальна симетрія смуг поглинання та флюоресценції, а також добре співпадіння спектрів поглинання та збудження флюоресценції свідчить про ідентичність центрів поглинання та випромінювання даної сполуки.

На рис.2,б наведено спектри флюоресценції розчинів досліджуваного барвника ($C=2 \cdot 10^{-6}$ г/см³) та Родаміну 6Ж ($C=5 \cdot 10^{-7}$ г/см³) у етанолі при $\lambda_{36}=513$ нм. Величина квантового виходу розчину Родаміну 6Ж у етанолі вважається відомою і дорівнює $\eta=95\%$ [4]. Порівняння площ під кривими люмінесценції дає величину інтегрального квантового виходу для досліджуваного барвника $\eta \approx 22\%$. Варто відмітити, що не дивлячись на відносно невелику величину інтегрального квантового

виходу флюоресценції Сафраніну Т у етанолі, зручність його хімічних властивостей (можливість приєднувати молекулу до полімерного ланцюга) залишає цю сполуку

у числі перспективних хромофорів для органічних електролюмінесцентних пристроїв.

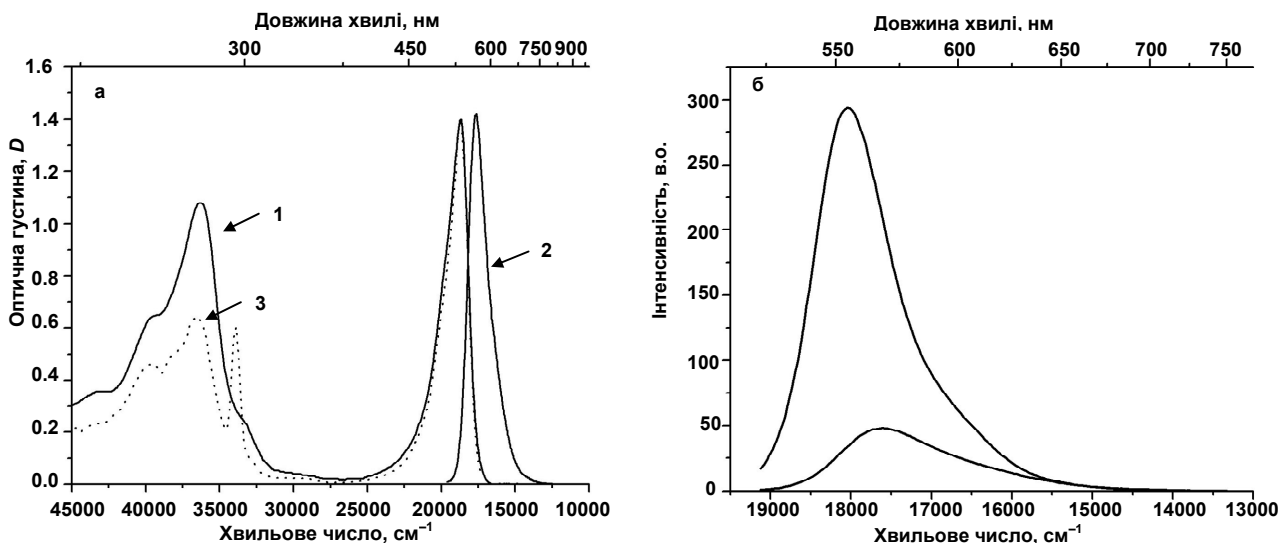


Рис. 2. Спектр 1 – поглинання ($C=10^{-5}$ г/см³), 2 – флюоресценції ($\lambda_{\text{зб.}}=500$ нм) та 3 – збудження ($\lambda_{\text{випр.}}=590$ нм, для 2 та 3 – $C=10^{-6}$ г/см³) розчину Сафраніну Т у етанолі ($T=293$ К) (а) та спектри флюоресценції розчинів 1 – Родаміну 6Ж та 2 – Сафраніну Т у етанолі ($\lambda_{\text{зб.}}=513$ нм, $T=293$ К), $\eta_{\text{сафр.}}=22\%$ (б)

Також були виміряні спектри флюоресценції, збудження флюоресценції та фосфоресценції розчину Сафраніну Т у діоксані (спектри фосфоресценції барвника у діоксані та етанолі подібні) при 77 К

(Рис.3,а). Час затухання фосфоресценції ($\lambda_{\text{випр.}}=735$ нм, $\lambda_{\text{зб.}}=535$ нм) становить $\tau=37$ мс. (Рис.3,б)

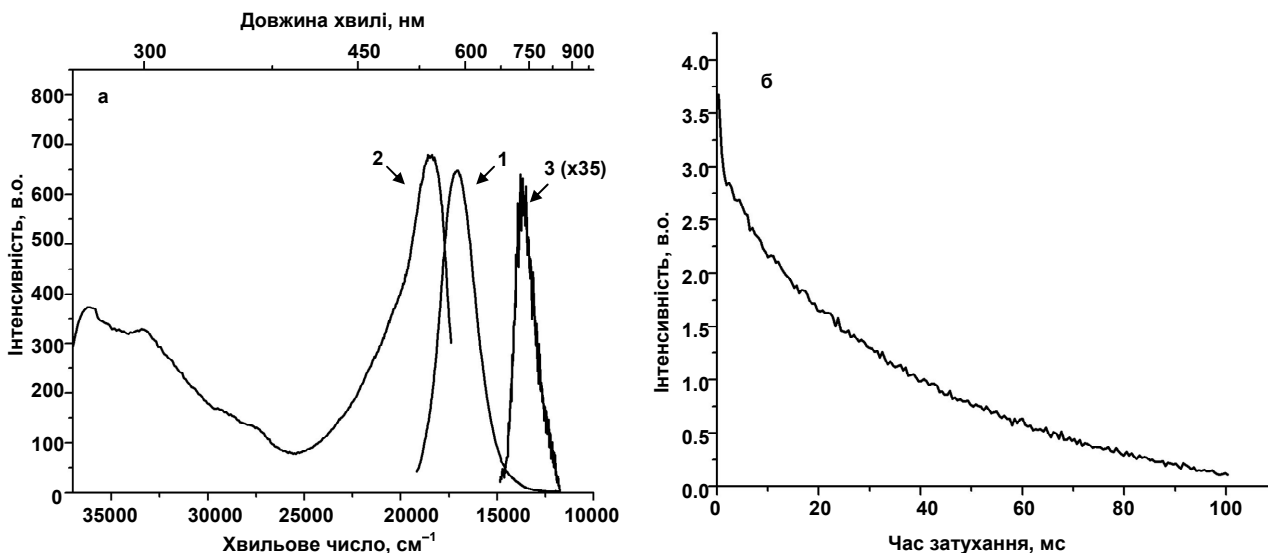


Рис. 3. Спектри 1 – флюоресценції ($\lambda_{\text{зб.}}=490$ нм), 2 – збудження флюоресценції ($\lambda_{\text{випр.}}=588$ нм) та 3 – фосфоресценції ($\lambda_{\text{зб.}}=535$ нм) розчину Сафраніну Т у діоксані ($C=10^{-4}$ г/см³, $T=77$ К) (а) та крива затухання фосфоресценції ($\lambda_{\text{випр.}}=735$ нм, $\lambda_{\text{зб.}}=535$ нм) розчину Сафраніну Т у діоксані ($C=10^{-4}$ г/см³, $T=77$ К), $\tau=37$ мс (б)

Представлені вище дані дозволяють оцінити положення першого збудженого синглетного та триплетного молекулярних електронних рівнів для Сафраніну Т, що становлять відповідно $E_{S1} \approx 2.3$ еВ ($\tilde{\nu} \approx 18150$ см⁻¹) та $E_{T1} \approx 1.7$ еВ ($\tilde{\nu} \approx 13650$ см⁻¹).

Підсумки:

1. Отримано спектри поглинання, флюоресценції, збудження флюоресценції, фосфоресценції люмінофо-

ру Сафраніну Т при кімнатній температурі та при 77 К, а також розрахований квантовий вихід флюоресценції його розчину у етанолі.

2. Отримано величини першого збудженого молекулярного електронного синглетного та триплетного рівнів, що становлять відповідно $E_{S1} \approx 2.3$ еВ та $E_{T1} \approx 1.7$ еВ.

3. Дзеркальна симетрія кривих поглинання та флюоресценції розчину, а також співпадіння спектрів

поглинання та збудження флюоресценції свідчить про ідентичність відповідних центрів поглинання та флюоресценції досліджуваного барвника. Сафраніну Т.

4. Положення смуги флюоресценції та величина інтегрального квантового виходу флюоресценції розчину Сафраніну Т у етанолі разом з особливостями його хімічних властивостей дозволяють розглядати досліджувані барвники як потенційний флюоресцентний "червоний" хромофор для застосування у виготовленні органічних дисплеїв та у створенні низькоенергозатратних освітлювальних пристроїв на основі органічних сполук.

Автори висловлюють подяку Лосицькому М.Ю., Науменко А.П., Шубелку Ю.М. та акад. Губерському Л.В. за підтримку.

1. Chiang C.-L., Wu M.-F., Dai D.-C., Wen Y.-S., Wang J.-K., Chen C.-T. Red-Emitting Fluorenes as Efficient Emitting Hosts for Non-Doped, Organic Red-Light-Emitting Diodes // Adv. Func. Mater. – 2005. – Vol. 15. – P. 231-238. 2. Friend R. H. Conjugated polymers. New materials for optoelectronic

devices // Pure Appl. Chem. – 2001. – Vol. 73. – P. 425-430. 3. Huang J., Qiao X., Xia Y., Zhu X., Ma D., Cao Y., Roncali J. A Dithienylbenzothiadiazole Pure Red Molecular Emitter with Electron Transport and Exciton Self-Confinement for Nondoped Organic Red-Light-Emitting Diodes // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 4172-4175. 4. Kubin R.F., Fletcher A.N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // J. Luminescence. – 1982. – Vol. 27. – P. 455-462. 5. Perevoshchikova I.V., Sorochkina A.I., Zorov D.B., Antonenko Y.N. Safranin O as a fluorescent probe for mitochondrial membrane potential studied on the single particle level and in suspension // Biochimia – 2009. – Vol. 74. – P. 814-824. 6. Sebastian P.J., Sathianandan K. Energy transfer Rhodamine 6G-Safranin-T dye laser // Optics Communications – Vol. 32. – P. 422-424. 7. Shao Y., Yang Y. White organic light-emitting diodes prepared by a fused organic solid solution method // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. 8. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 51, №12. – P. 913-915. 9. Wu W.-C., Yeh H.-C., Chan L.-H., Chen C.-T. Red Organic Light-Emitting Diodes with a Non-doping Amorphous Red Emitter // Adv. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 1072-1075. 10. Yang X., Muller D.C., Neher D., Meerholz K. Highly Efficient Polymeric Electrophosphorescent Diodes // Adv. Mater. – 2006 – Vol. 18. – P. 948-954. 11. Yang Y. Polymer Electroluminescent Devices // MRS Bulletin – 1997. – P. 31-38.

Надійшла до редколегії 23.11.09

УДК 548.4; 548.0:539.3.8

В. Макара, чл.-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Л. Стебленко, д-р фіз.-мат. наук, ст. наук співроб.,
О. Кріт, асп.,
А. Курилюк, асп.,
С. Науменко, пров. інж.,
Т. Волкова, пров. інж.,
Ю. Кобзар, канд. фіз.-мат. наук, мол. наук співроб.,
К. Войцеховська, студ.

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ТА МАГНІТНОЇ ОБРОБОК НА МІКРОТВЕРДІСТЬ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

В роботі досліджено вплив термічного відпалу кристалів кремнію на величину та характер релаксації магнітomechanічного ефекту (ефекту зміни мікротвердості в магнітному полі). Виявлено, що додаткова термічна обробка призводить до пролонгації магнітomechanічного ефекту. Запропоновано фізичні механізми, які пояснюють природу виявлених ефектів на основі уявлень про вплив термічної та магнітної обробки на підсистему структурних дефектів та їхніх комплексів.

The influence of the thermal annealing of silicon crystals on value and relaxation character of magnetomechanical effect (effect of microhardness change in magnetic field) is investigated. It is revealed that additional thermal processing leads to prolongation of magnetomechanical effect. The physical mechanisms explaining the nature of revealed effects on the basis of representations about influence of thermal and magnetic treatments on a subsystem of structural defects and their complexes are proposed.

Вступ

В теперішній час можливість контролювати механічні властивості напівпровідників, використовуючи різні види обробки, привертає велику увагу дослідників. Особливо інтенсивно вивчається вплив магнітних обробок (МО) на механічні властивості немагнітних, в тому числі, напівпровідникових матеріалів.

Приведені в літературі [1, 3, 4, 5, 10, 11, 13] експериментальні докази та розвинуті модельні уявлення, що стосуються впливу слабких магнітних полів (МП) на немагнітні матеріали, припускають, що магнітне поле стимулює синглет-триплетні переходи термічно збуджених зв'язків в структурних нанокластерах (комплексах точкових дефектів (КТД)) і викликає, таким чином, зміну стану (атомної конфігурації) домішок. Дія МП зводиться до того, що середня енергія зв'язку в КТД зменшується, хімічні зв'язки розриваються. Вважається, що процеси структурної релаксації, які мають спінову природу і в яких задіяні нанокластери структурних дефектів, і викликають виявлену в цілому ряді немагнітних матеріалів, зокрема в кремнії, зміну фізичних характеристик.

В наших попередніх дослідженнях [6-9], проведених на кристалах кремнію, був виявлений магнітomechanічний ефект (ММЕ), який полягав у зменшенні мікротвердості кремнію при дії на нього слабого ($B = 0,17$ Тл) магнітного поля. ММЕ мав характерну особливість, яка полягала в тому, що після завершення магнітної обробки (МО) через певний час ефект повністю релаксував. Оскільки

магнітна релаксація, як і інші релаксаційні процеси, істотно залежить від структури твердого тіла і наявності в ньому різноманітних дефектів, то доцільно припустити, що час магнітної релаксації можна змінювати деякими зовнішніми факторами, зокрема, термічними обробками (ТО), які впливають на структурну якість матеріалів.

В даній роботі досліджувалася роль термічної обробки у забезпеченні стабільності ММЕ. Очікувалося, що термічна обробка приведе до певної зміни дефектного стану приповерхневого шару і вплине, тим самим, на характер ММЕ. Окрім вивчення комбінованих (термічних та магнітних) впливів, представляло інтерес дослідити зміну мікротвердості кристалів Si при самостійному термічному впливі.

Слід зазначити, що в літературі досить мало окреслено зазначене питання. Існуюча по кремнію інформація стосується в основному термічного відпалу радіаційних дефектів [2, 12] або ж дефектів порушеного алмазною шліфовкою приповерхневого шару [14].

У зв'язку з вищезазначеним мета роботи полягала в експериментальному дослідженні комбінованої дії слабого постійного магнітного поля та термічної обробки на мікротвердість кристалів кремнію й аналізі одержаних результатів на основі фізичних уявлень про еволюцію дефектної підсистеми.

Методика досліджень

Дослідження проводилися на вирощених методом Чохральського монокристалах кремнію n-типу з орієн-

тацією (111). Тривалість магнітної обробки в слабкому (з індукцією $B = 0,17$ Тл) постійному магнітному полі, створюваному лабораторним постійним магнітом, була рівна $t_{MO} = 7$ діб. З метою вивчення процесу магнітної релаксації тривалість витримки зразків після вилучення з МП змінювалась від 2 хвилин до 30 діб. Схема експерименту по дослідженню релаксаційних процесів була наступною. Зразки кремнію піддавали дії постійного МП, потім через 2 хвилини після вилучення зразків з магнітного поля проводились вимірювання мікротвердості на приладі ПМТ-3. Відносна експериментальна похибка вимірювання мікротвердості не перевищувала 4 %. Наступні виміри H здійснювались по мірі збільшення тривалості паузи між магнітним впливом і моментом виміру мікротвердості. Час, коли змінена в результаті МО мікротвердість відновлювалась до значення, близького до еталонного значення H , вважався часом магнітної релаксації (t_{MP}). При цьому, за еталонне значення мікротвердості приймалось значення контрольних зразків Si, які не піддавались дії МП.

Термічна обробка (ТО) здійснювалась в кисневій атмосфері електропечі в температурному діапазоні $T = 100^\circ\text{C} \div 600^\circ\text{C}$. Дослідження проводились на трьох групах зразків кремнію. Першу групу складали зразки Si, які піддавались лише термічній обробці. Термічна обробка у зазначеному діапазоні температур проводилася при різних часах відпалу: $t_1 = 45$ хв., $t_2 = 90$ хв., $t_3 = 150$ хв. В другу групу входили зразки, які спочатку пройшли ТО, а потім магнітну обробку, тобто обробку, яка проводилася в такій послідовності: "ТО + МО". Зразки Si, які входили в третю групу, також проходили подвійну обробку, але послідовність використання обробок була іншою – спочатку обробка в МП, а потім ТО, тобто послідовність була такою: "МО + ТО". На всіх трьох групах зразків було проведено вивчення процесів релаксації зміни мікротвердості, викликані як самостійною термічною, так і комбінованою термічною та магнітною обробками.

Експериментальні результати та їх обговорення

Проведені експерименти дозволили нам встановити ряд закономірностей у поведінці мікротвердості (індикатором яких виступала мікротвердість) як при самостійному впливі термічної обробки на зразки Si, так і при комбінуванні термічного впливу та магнітної дії.

В досліджуваному в роботі діапазоні температур термічна обробка приводила до зменшення мікротвердості (рис. 1).

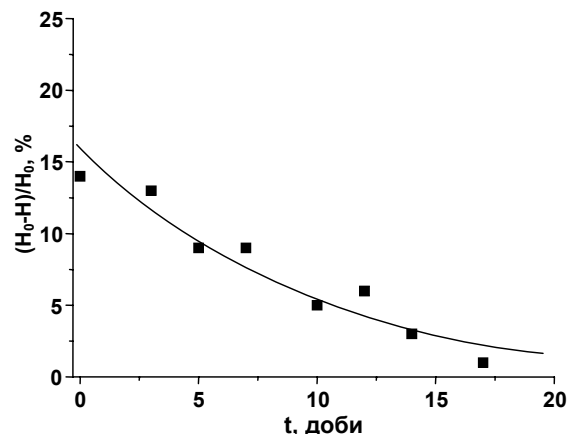


Рис. 1. Залежність відносної мікротвердості кристалів кремнію від часу, що минув після завершення термічної обробки: $T = 200^\circ\text{C}$, $t_{TO} = 45$ хв. H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si, H – мікротвердість зразків Si після термічної обробки

При цьому початкова величина відносної мікротвердості (ця величина розраховувалась як зміна мікротвердості відразу після завершення ТО по відношенню до мікротвердості контрольних зразків Si), не залежали від температури та часу термічної обробки (рис. 2).

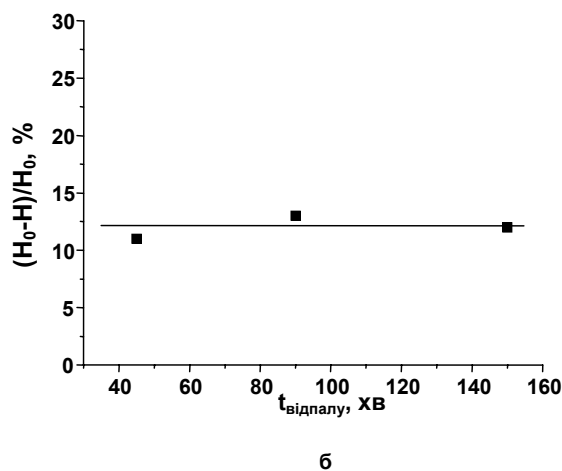
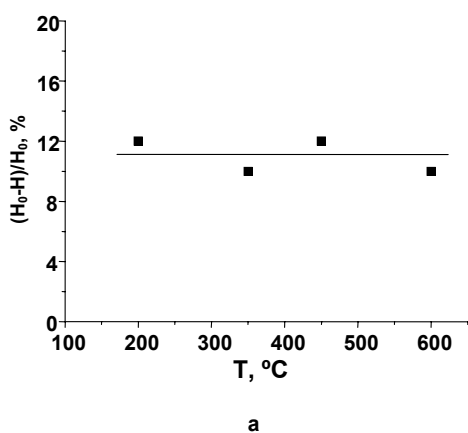


Рис. 2. Залежність величини відносної мікротвердості від температури (а) та від часу (б) термічної обробки: (а): $t_{TO} = 45$ хв.; (б): $T = 100^\circ\text{C}$. H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si; H – мікротвердість зразків Si після термічної обробки

Як видно з рис. 1, стимульований термічною обробкою ефект зміни мікротвердості виявився нестабільним, в результаті чого мікротвердість з часом релаксувала до початкових (вихідних) значень, притаманних контрольним зразкам. Час релаксації відносної мікротвердості практично не залежав від температури відпалу (див. рис. 3).

Дослідження ефектів, які виникають при комбінуванні термічної та магнітної обробок, виявило зменшення мікротвердості кристалів кремнію в результаті проведення подвійних обробок (рис. 4).

Для аналізу і кращого розуміння закономірностей зміни мікротвердості при комбінуванні обробок приведемо

одержаний в роботі графік залежності відносної мікротвердості від часу, що минув після завершення самостійної магнітної обробки (МО) кристалів Si (рис. 5).

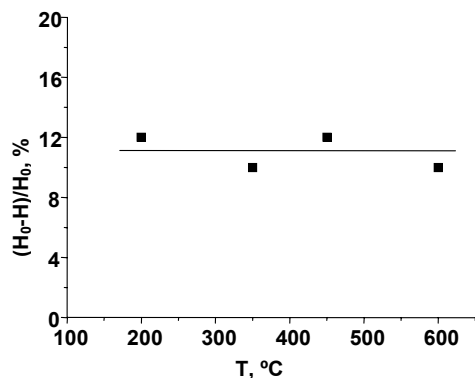


Рис. 3. Залежність часу релаксації відносної мікротвердості від температури відпалу: $t_{TO} = 45$ хв.

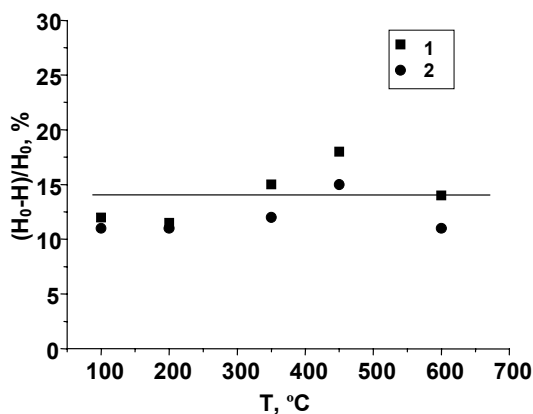


Рис. 4. Залежність відносної мікротвердості від температури відпалу при комбінованій обробці "МО + ТО": $t_{TO} = 45$ хв. (1), $t_{TO} = 90$ хв. (2)

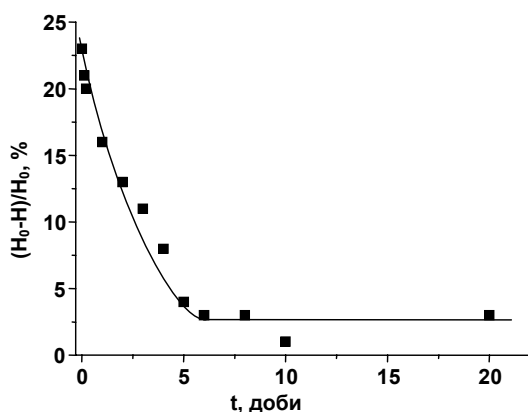


Рис. 5. Залежність відносної мікротвердості від часу, що минув після завершення магнітної обробки: $B = 0,17$ Тл, $t_{MO} = 7$ діб. H_0 – мікротвердість контрольних зразків Si, H – мікротвердість зразків Si після магнітної обробки

Порівняння рис. 4 з рис. 5 вказує на те, що величина ММЕ з 23% після МО зменшувалась до 14% після комбінування обробок. Як слідує з рис. 4, величина зменшення ММЕ була практично однаковою при різних тем-

пературах та часах відпалу. Слід зазначити, що послідовність проведення обробок не позначалась на величині і характері виявлених температурних і часових залежностей зміни мікротвердості – початкова величина ММЕ при комбінуванні МО з ТО, незалежно від послідовності комбінування, зменшувалась ~ на 9%.

Виявилось, що подвійні обробки, тобто, комбінування ТО з МО, позначались на характері релаксації ММЕ. Як видно з порівняння рис. 5 і рис. 6, комбінована обробка "МО + ТО" приводить до пролонгації ММЕ. Якщо після самостійної МО ММЕ релаксував через 5 діб, то застосування після МО додаткової термічної обробки стабілізувало ММЕ і продовжувало час його існування ~ до 10 діб, тобто пролонговувало існування ММЕ ~ в 2 рази.

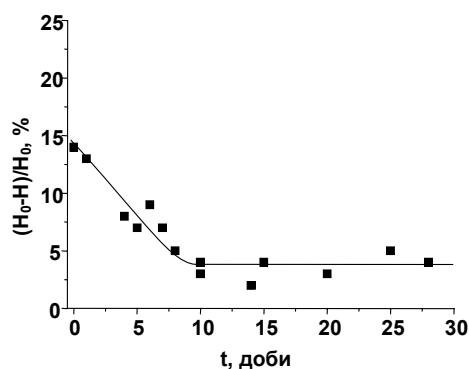


Рис. 6. Залежність відносної мікротвердості від часу, що пройшов після завершення комбінованої обробки "МО + ТО": $t_{MO} = 7$ діб, $T = 350^\circ\text{C}$, $t_{TO} = 45$ хв.

Було встановлено, що час релаксації відносної мікротвердості після застосування комбінованої обробки "МО + ТО" лінійно зменшується при зростанні температури відпалу (рис. 7). Аналогічна лінійна залежність часу релаксації відносної мікротвердості від температури відпалу спостерігалась і для зворотної комбінованої обробки "ТО + МО".

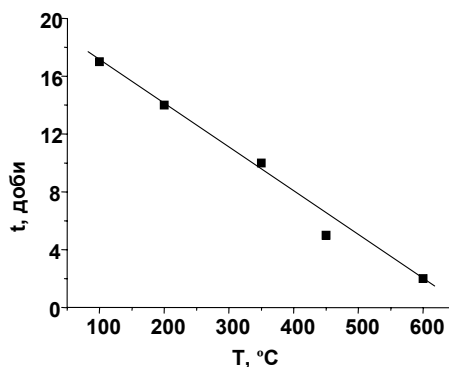


Рис. 7. Залежність часу релаксації відносної мікротвердості від температури відпалу при подвійній обробці "МО + ТО": $t_{MO} = 7$ діб, $t_{TO} = 90$ хв

Отже, на відміну від самостійної дії ТО, при якій релаксація відносної мікротвердості не залежить від температури (рис. 3), релаксація ММЕ після подвійної обробки "МО + ТО" залежала від того, при якій температурі здійснювалась термічна обробка.

Розглянемо можливі фізичні механізми, які лежать в основі виявлених в роботі ефектів. Цілком вірогідно, що зміна мікротвердості приповерхневих шарів кремнію при термообробці може бути пов'язана з відпадом власних мікроефектів, зокрема, міжвузлових атомів і вакансій. Зауважимо, що термічний відпал мікроефектів

означає зменшення кількості дефектів у матеріалі, в якому концентрація дефектів перевищує рівноважну термодинамічну [2]. Дефекти при відпалі стають рухливими, внаслідок чого вони анігілюють (рекомбінують один з одним). Отже, при відпалі кристалу кремнію зростає імовірність анігіляції власних дефектів, зокрема, імовірність анігіляції вакансій з міжвузлями. Останнє і приводить до зменшення концентрації дефектів обох типів. Крім того, складні дефекти або їх комплекси при відпалі можуть дисоціювати.

З огляду на вищесказане, можна припустити наступне. З власними мікроефектами, зокрема з вакансіями, як відомо, пов'язують існування зон стиснення в кристалі. Усунення зон і, відповідно, напружень стиснення при відпалі мікроефектів завдяки їх анігіляції і приводить до зменшення мікротвердості, яка спостерігалася в роботі.

Ефект зменшення мікротвердості при термообробці, як уже зазначалося, практично не залежав від температури і часу термообробки (див. рис. 2). Останнє вказує на те, що вакансії і міжвузельні дефекти відпалювались уже при мінімальних температурах і мінімальних часах термообробки (в нашому експерименті це температура $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і час $t = 45\text{ хв.}$), і подальше підвищення температури та збільшення часу відпалу не впливало на процес початкової зміни мікротвердості.

Не виключено, що термічна обробка приводила також до розпаду (дисоціації) комплексів, які складаються з декількох окремих однотипних домішок (кисню, водню, вуглецю, азоту, Co , W , Mg , Fe та ін.), які завжди присутні в кремнії. Процес розпаду КТД при відпалі також, імовірно, впливає на зменшення мікротвердості. Дійсно, величина мікротвердості визначається двома факторами: рухливістю мікроефектів та перебудовою дислокаційного каркасу, який формується під індексом у процесі мікроіндентування поверхні. Власне, розпад КТД і поява мілких і менш потужних стопорів для руху дислокацій полегшує процес перебудови дислокаційного каркасу. Отже, структурна релаксація в процесі ТО, яка включає в себе анігіляцію дефектів і розпад КТД, викликає релаксацію внутрішніх напружень і, відповідно, приводить до зменшення мікротвердості.

Процес релаксації відносної мікротвердості, який відбувався через певний час після завершення ТО, імовірно пов'язаний з метастабільністю "нових" КТД, які утворюються при ТО. Розпад "нових" метастабільних КТД і відновлення вихідної структури, зокрема, відновлення вихідної концентрації вакансій у приповерхневому шарі, і приводить до повернення мікротвердості до початкових значень.

Результати, пов'язані з комбінованим термічним та магнітним впливом, можуть бути пояснені з урахуванням наступних міркувань. Як уже зазначалося, комбінована дія двох обробок ("МО + ТО" і "ТО + МО") приводила до зниження ММЕ з 23% після МО до 14% після подвійних обробок. Порівняння рис. 2а з рис. 4, на яких представлені залежності початкових значень відносної мікротвердості від температури відпалу, при самостійній термообробці (рис. 2а) та при комбінованій обробці (рис. 4), вказує на повну ідентичність зображених на цих рисунках залежностей. Останнє свідчить про домінування термічної обробки і про нівелювання впливу МО на початкову величину відносної мікротвердості при застосуванні комбінації двох обробок. В той же час, релаксація відносної мікротвердості при самостійній ТО відрізняється від релаксації відносної мікротвердості при комбінованих впливах. Так, при самостійній ТО релаксація ефекту зміни мікротвердості не залежала від температури відпалу (рис. 3). З іншого боку, при комбі-

нованих обробках релаксація ММЕ відбувалася з певною швидкістю і прискорювалася при зростанні температури (див. рис. 7). Більш стрімка релаксація відносної мікротвердості при комбінованих обробках, в порівнянні з самостійною ТО, може бути пов'язана з тим, що КТД, які утворюються при комбінуванні обробок, є менш стабільними, ніж КТД, які модифікуються в процесі самої лише ТО. Це і приводить до більш швидкого розпаду КТД при подвійних обробках і, відповідно, до більш швидкого відновлення початкової величини мікротвердості. Отже, КТД, утворені при ТО, є більш стабільними, ніж КТД, утворені при подвійних обробках. Не виключено, що саме висока стабільність КТД, які утворюються при ТО, приводить до того, що ці комплекси стабілізують в процесі міждефектних реакцій метастабільну структуру, утворення якої стимульоване МП. Останнє і є причиною того, що при поєднанні ТО з МО має місце пролонгація ММЕ.

Дійсно, як уже зазначалося, ММЕ після МО релаксує протягом 5 діб, а при комбінуванні магнітної та термічної обробки час релаксації ММЕ подовжується майже вдвічі.

Висновки та одержані результати

1. Встановлено, що "початкова" величина відносної мікротвердості при комбінованих обробках має ті самі значення, що і при самостійній дії термічної обробки. Даний факт вказує на те, що вплив термічної обробки домінує над впливом магнітної обробки.

2. Використані в роботі подвійні (комбіновані) обробки, а саме термообробка, що проводиться перед МО, та термообробка, яка здійснюється після завершення МО, чинять аналогічний вплив на характер релаксації відносної мікротвердості. Встановлено, що при будь-якій послідовності комбінованих обробок температурна залежність часу релаксації відносної мікротвердості є лінійною.

3. Комбінування МО з ТО приводить до пролонгації ММЕ. Останнє може бути обумовлене більш високою термостабільністю КТД, утворених в процесі ТО.

1. Бузыкин В.Н., Дацко О.И., Постников С.Н. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем. // Электронная обработка материалов. – Кишинев: Институт прикладной физики АН Республики Молдова, 1993. – №2. – С.16-19. 2. Бургузн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. – М., 1985. – 304 с. 3. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып. 5. – С.769-803. 4. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН. – 1988. – Т.155, №1. – С.3-45. 5. Левин М.Н., Зон Б.А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si . // ЖЭТФ. – 1997. – Т.111, №4. – С.1373-1397. 6. Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния // ФТП. – 2008. – Т.42, в.9. – С.1061-1064. 7. Макара В.А., Васильев М.О., Стебленко Л.П. и др. Влияние магнитной обробки на микротвердость та структуру приповерхневих шарів кристалів кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – (прийнято до друку). 8. Макара В.А., Стебленко Л.П., Кордубан А.М. и др. Изменение топологии поверхности и дефектно-примесного состояния монокристаллического кремния под влиянием слабого постоянного магнитного поля // II международная научная конференция "Материалы и структуры современной электроники" (Минск, Беларусь, 5-6 октября 2006 года). – С.189-192. 9. Makara V.A., Steblenko L.P., Kolchenko Yu.L. et al. Magneto-field-induced modification of properties of silicon lattice defects // Solid State Phenomena. – Vols.108-109 (December 2005). – PP.339-344. 10. Молоцкий М.И. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах // ФТТ. – 1993. – Т.35, №11. – С.11-14. 11. Моргунов Р.Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности // УФН. – 2004. – Т.174, №2. – С.131-153. 12. Неймаш В.Б. Процессы трансформации станов домішки кисню в монокристаллах кремнію при високоенергетичному опроміненні та термообробках // Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. – К., Інститут фізики НАНУ, 2007. 13. Осип'ян Ю.А., Моргунов Р.Б., Баскаков А.А. и др. Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния. // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т.79, вып.3. – С.158-162. 14. Теселько Л.О. Влияние термовідпалу на дислокаційно-домішкову структуру кристалів // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. – К., 2006.

ВПЛИВ ЗБУДЖЕННЯ ПЛАЗМОННИХ РЕЗОНАНСІВ НА ЩІЛЬНІСТЬ ОПТИЧНОГО ТА МАГНІТООПТИЧНОГО ЗАПИСУ ІНФОРМАЦІЇ

В даній роботі запропоновано метод підвищення щільності оптичного та магнітооптичного запису інформації. Проведено математичний розрахунок впливу збудження плазмонного резонансу на діаметр сфокусованого Гауссового випромінювання. В роботі показано, що при збудження плазмонного резонансу в металевій плівці можливо досягти збільшення густини запису інформації більш ніж в 5 разів.

The method of increasing the density of optical and magneto-optical information recording is proposed and theoretically justified in this work. The influence of plasmon resonance excitation on diameter of Gauss radiation is revealed via mathematical calculations. It is shown that possibility of the more than fivefold increasing of recording density can be attained due to the excitation of plasmon resonance in the metallic film.

Вступ.

Щільність запису інформації оптичними методами визначається в сучасних пристроях двома факторами: 1) це здатність реєструючого середовища розділяти елементи розмірами порядку $\lambda/10$, де λ - довжина запису хвилі, тобто неоднорідності повинні бути порядку 50-100 нм; 2) оптичною системою, яка використовується для запису інформації. Діаметр сфокусованої плями d на поверхні реєструючого середовища визначається довжиною хвилі лазера λ та числовою апертурою N_A за допомогою співвідношення: $d \approx 0.61 \frac{\lambda}{N_A}$ [2, 9, 10]. Дифракційне обмеження

передбачає, що навіть для нового формату запису (Blue-ray Format), коли запис інформації здійснюється лазером з довжиною хвилі $\lambda = 405$ нм та мікрооб'єктивом з числовою апертурою $N_A = 0.95$, можливо одержувати розмір комірки інформації порядку 250 нм. Це і є дифракційне обмеження на щільність запису інформації оптичними методами. Експериментальна густина запису в DVD дисках може досягти: $\rho = 1.34 \cdot N_A^2 / \lambda^2$ [6]. Удосконалення оптичних систем запису дозволило досягти гранично можливої з дифракційної точки зору ємності 120 мм оптичного диску порядку 25-27 Гбайт.

Теоретичні та експериментальні дані свідчать, що для підвищення щільності оптичного запису необхідно збільшувати числову апертуру N_A та зменшувати довжину хвилі λ . Зменшення довжини хвилі λ лімітоване здобутками в створенні напівпровідникових лазерів, найбільш придатних для компактних носіїв інформації. На сьогоднішній день впроваджені лазери синьої області з довжиною хвилі $\lambda = 405$ нм; просування в область менших довжин хвилі ускладнюється також створенням оптичної системи здатної працювати в ультрафіолетовій області, в першу чергу фокусуємого.

В зв'язку з вище приведеним, значні зусилля дослідників направлені на збільшення числової апертури мікрооб'єктивів N_A . Для цього розробляються системи із твердотільною іммерсійною оптикою, які збільшують N_A в 2 - 4 разів [11]. Але збільшення числової апертури N_A призводить до того, що значно зменшується глибина фокусування Δz лазерного променя на поверхні реєструючого середовища: $\Delta z \approx \lambda / N_A^2$. Це в свою чергу викликає додаткові технічні ускладнення, тому що автофокусуєча система в таких пристроях повинна бути надзвичайно чутливою та прецизійною для утримання площини поверхні диска в полі зору мікрооб'єктиву. В зв'язку з цим такі системи не знаходять широкого застосування, за допомогою таких систем, також не можливо суттєво збільшити щільність запису інформації.

З метою стрімкого прориву в галузі оптотехніки щодо збільшення щільності запису інформації Бетціг разом зі співавторами [3] запропонував здійснювати реєстрацію інформації за допомогою ближньо-польового оптичного методу. В цьому методі для фокусування лазерного променя використовується зрізаний хвилевод, який уявляє собою видовжене кварцове волокно конічної форми. Такий хвилевод покривається плівкою Al для забезпечення повного відбивання світла в середині хвилеводу. Розмір основи корпусу складає від 20 до 100 нм, що дає змогу саме до цих розмірів стиснути діаметр лазерного пучка. В таких системах можна одержати розмір лазерної плями порядку $d \approx 50$ нм. Недоліками такої системи реєстрації є:

1) суттєве ослаблення сигналу при зчитуванні, так як тільки дуже мала частина відбитого від реєструючого середовища світла потрапляє в такий конічний хвилевод. Математично в першому наближенні можна оцінити інтенсивність світла відбитого реєструючим середовищем через конічний зрізаний хвилевод як величину: $I \approx I_0 R^* e^{-a/d^0}$ [7], де I_0 - інтенсивність падаючого світла; R - коефіцієнт відбивання; d^0 - розмір основи усіченого конуса; a - відстань від основи конуса до поверхні середовища. Експериментальні результати засвідчують, що втрати інтенсивності лазерного випромінювання сягають $\approx 10^5$.

2) похибки позиціонування мікрооб'єктиву в процесі прецизійного переміщення фокусуємого елемента на відстань $\approx 50 - 100$ нм між сусідніми пітами інформації. Технічно також важко здійснити постійне підтримання такого фокусуємого елемента над поверхнею реєструючої плівки на однаковій висоті $\approx a$, яка також знаходиться в межах $\approx 50 - 100$ нм, тобто за величиною еквівалентна розмірам зрізаної основи хвилеводу.

Метою роботи є значне збільшення густини запису інформації, використовуючи при цьому загально вживані реєструючі середовища та не використовуючи при цьому складних оптичних систем фокусуєчих об'єктивів.

Вплив збудження плазмонних коливань на щільність магнітооптичного запису інформації.

Згідно з математичним аналізом впливу збудження плазмових резонансів в плівкових матеріалах можна отримати результати стосовно величини діаметра сфокусованого гауссового випромінювання. Перебіг плазмового резонансу залежить від концентрації електронів в зоні провідності матеріалу, в якому збуджуються плазмони. Розподіл концентрації електронів в межах опроміненої лазером зони може бути визначений співвідношенням [12, 1]:

$$n(r) = n_0 + \alpha(\omega)\beta(\omega)E_{\max}^2 \{\exp[-(r/r_0)^2]\}^2 \quad (1)$$

де n_0 – середня концентрація електронів перед лазерним опроміненням; $\alpha(\omega)$ – коефіцієнт поглинання; $\beta(\omega)$ – коефіцієнт квантового виходу електронів; $E_{\max} = [2P / (c\epsilon_0\epsilon_r\pi r_0^2)]^{1/2}$ – максимальна амплітуда електромагнітного поля, яка залежить від потужності P лазера, швидкості світла c , діелектричної проникності вакуума ϵ_0 та середовища ϵ_r і радіуса лазерної плями r_0 . Коефіцієнт квантового виходу електронів може визначатися як величина $\beta(\omega) = (c\epsilon_0\epsilon_r\eta\tau / (2\hbar\omega))$, де η – розмірний коефіцієнт квантового виходу електронів в зону провідності, а τ – час життя їх в цій зоні. Рух колективних електронів провідності, як плазмонів, перед дією лазерного випромінювання може бути описаний виразом:

$$[d^2x(r)/dt^2] = -\omega_p^2 x(r) = -(4\pi n_0 e^2 / (\epsilon_r / m_e)) x(r), \quad (2)$$

де e – заряд електрона, m_e – його маса, ω_p – плазмова частота електронів в плівці. Коли ж відбуватиметься опромінення плівки лазером, то рух електронів для частот, що не співпадають з ω_p буде визначатися:

$$[d^2x(r)/dt^2]m_e = -m_e\omega_p^2 x(r) - eE_0(r)\exp(-i\omega t). \quad (3)$$

Розв'язок цього диференціального рівняння матиме вигляд:

$$x(r) = \frac{eE_0(r)}{m_e[\omega^2 - \omega_p^2]} \exp(-i\omega t). \quad (4)$$

Максимальна інтенсивність світла, яке буде зосереджуватися в місцях збудження плазмових коливань визначатиметься виразом:

$$I_{PL}(r) = \frac{eE_0(r)}{m_e[\omega^2 - \omega_p^2](\epsilon_0\epsilon_r)} n(r). \quad (5)$$

Враховуючи вираз (1) для $n(r)$ і те, що розподіл поля світлової хвилі в місці фокусування описується функцією Гауса, а саме виразом:

$$E_0(r) = E_{\max} \exp[-(r/r_0)^2], \quad (6)$$

Інтенсивність електромагнітного поля в місцях збудження плазмових коливань можна записати у вигляді співвідношення:

$$I_{PL}(r) = \frac{eE_{\max} \exp[-(r/r_0)^2]}{m_e[\omega^2 - \omega_p^2](\epsilon_0\epsilon_r)} \cdot [n_0 + \alpha(\omega)\beta(\omega)E_{\max}^2 \exp(-(r/r_0)^2)^2] \quad (7)$$

Для оцінки розподілу інтенсивності лазерного світла при його фокусуванні на поверхні реєструючого середовища, в якому збуджуються плазмові коливання електронів використано формулу (7) і типові для розглянутих матеріалів параметри: концентрація електронів $n_0 = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, ймовірність збудження плазмонів $\beta = 0.1$, діелектрична проникність $\epsilon_r = 9$, коефіцієнт поглинання лазерного світла $\alpha(\omega) = 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 650 \text{ нм}$, діаметр $r_0 = 1 \text{ мкм}$ сфокусованого лазерної плями на поверхні середовища. Підставляючи вище наведені значення параметрів середовища та лазерного випромінювання в (7), оцінено вплив збудження плазмових коливань електронів на фактор зростання інтенсивності сфокусованого лазерного випромінювання. Одержані дані приведені на рис. 1 і свідчать про те, що при наблизненні частоти лазерного випромінювання до частоти збудження плазмових коливань електронів інтенсивність відбитого світла збільшується приблизно на 1-2 порядки, а діаметр лазерної плями зменшується приблизно в 5 разів.

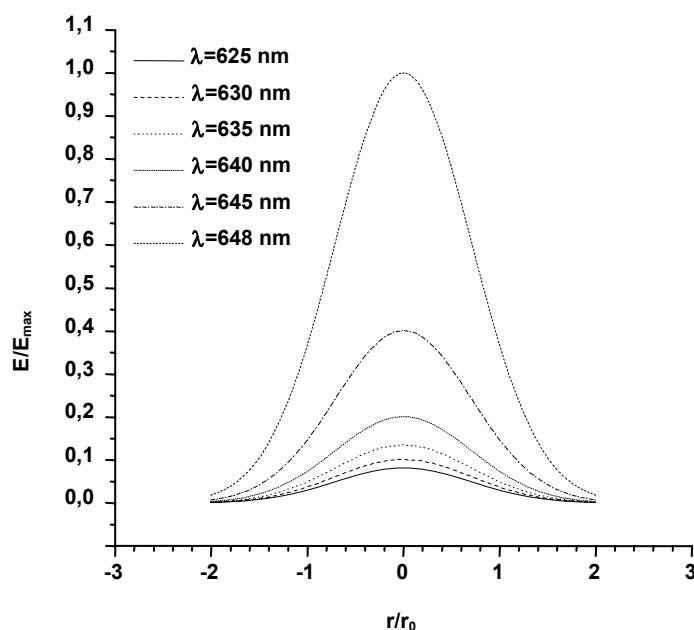


Рис. 1. Розподіл енергії при наблизненні до частоти збудження плазмового резонансу (збудження променем, що має Гаусів розподіл інтенсивності)

В проведеній роботі для перевірки співвідношення (7) використовуються плоска хвиля. Для перевірки даного співвідношення було проведено експеримент, де в якості збуджуючого випромінювання використовувалася плоска хвиля що сфокусована на поверхню металічної плівки.

Результати експериментів. В результаті обробки отриманих даних за допомогою розробленої програми отримано розподіл інтенсивності в світлі по перерізу пучка променів що пройшов крізь металеву плівку золота для довжин хвиль випромінювання світла, що знаходяться поблизу збудження плазмових коливань золота рис 2.

Отриманий результат свідчить, що при збудженні плазмових коливань в металічній плівці відбувається збільшення інтенсивності світла і зменшення перерізу (для випромінювання що має Гаусів розподіл інтенсивності). Даний ефект спостерігається для довжин хвиль, що відповідають області збудження плазмонного резонансу. Таким чином тонкі металічні плівки можна використовувати в якості "додаткового" фокусування випромінювання при оптичному та магнітооптичному запису інформації, якщо покривати ними реєструючі середовища та збуджувати в них плазмоний резонанс.

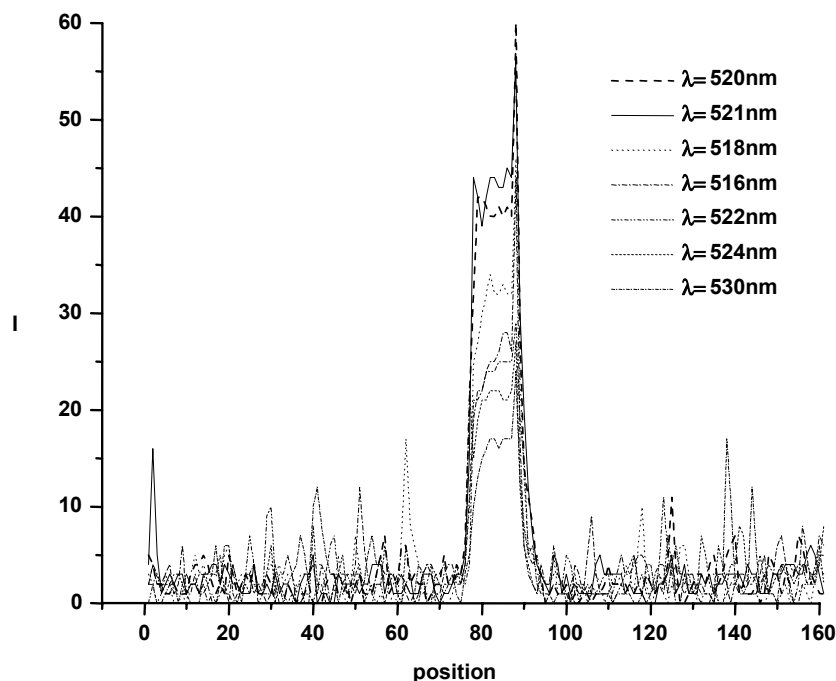


Рис. 2. Розподіл інтенсивності випромінювання в пучку променів після проходження крізь плівку золота (60 nm) для різних довжин хвиль

1. Ancker-Johnson B., in Semiconductors and Semimetals, edited by R.K. Willardson and A.C. Beer. // Academic, New York. – 1981. – V.1. – Chap.11. 2. Borg H. I., Van R. Wounderberg. A Trends in optical recording // J. Magn. Mater.- 2001.- №17.- P.245-250. 3. Bertzig E., Trautman I., and Wolfe I.R.. Near-field magneto-optics and high density data storage // Appl. Phys. Lett.- 1992. V.61.- P.142-144. 4. De A. and Puri A.. Cyclotron frequency coupled enhancement of Kerr rotation in low refractive index-dielectric/magneto-optic bilayer thin-film structure // J. Appl. Phys. 91. – 2002.- №12.- P.9777-9787. 5. Kravets V.G. Ultrahigh-Density Magneto-Optical Recording Based on the Effect of Plasmon Excitations // Optics and Spectroscopy.- 2003.- V.95.- №1.- P.142-147. 13. Kravets V.G., Petford-Long A.K., Kravets A.F. Optical and magneto-optical properties of $(\text{CoFe})_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ magnetic granular films // J. Appl. Phys. – 2000. – V.87. – №4. – P.762-1768. 6. Liu F., Lhou S.M., Xia G.Q., Wong S.Y., Zhong R.I. et al. Smart structure for tailoring the magneto-optical Kerr effect // Phys.

Rev. B. – 2000. – V.61. – №13. P.8656-8658. 7. Lapchuk A.S.. Estimation of optical efficiency of a near-field optical microscope on the basis of a simplified mathematical model // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 3. – 2001. – P.455-459. 8. Liu Z., Zhou S.M., Xia G.Q., Wong S.Y., Zhong R.I., Zheng Y.X., and Chen L.Y.. Smart structure for tailoring the magneto-optical Kerr effect // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61. – №13. – P.8656-8658. 9. Mansuripur M. The Physical Principles of Magneto-optical Recording // Cambridge University Press. – 1995. – P.755. 10. Morchant. A.B. Optical Recording. // Addison – Wesley, Massachusetts, 1990. 11. Terris B.D., Mamin H.I., Rugar D., Stuolenmund W.R., and Kino G.S. Near-field optical data storage using a solid immersion lens // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V.65. – P.388-390. 12. Smith R.A.. Semiconductors // Cambridge University Press, London,- 1959.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 539.17

В. Мудрий, студ.,
Л. Яровой, канд. фіз.-мат. наук. ст. наук. співроб.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ІМІТАЦІЇ ВІДПАЛУ ДЛЯ СИНТЕЗУ ЦИФРОВИХ ГОЛОГРАМ

Засобами математичного моделювання досліджений синтез цифрових голограм методом імітації відпалу (MIB). На підставі детального розгляду процесу збіжності MIB запропоновано алгоритм "подвійного охолодження", який дозволяє покращити параметри процесу, насамперед зменшити удвічі час синтезу голограмами. Виконано порівняння цифрових голограм різних типів. Продемонстровані переваги голограм синтезованих MIB, насамперед за допомогою алгоритму "подвійного охолодження", перед бінарним Фур'є-голограмами.

An improvement of simulated annealing (SA) algorithm for synthesis of binary computer-generated hologram (CGH) is proposed to decrease time of the algorithm convergence. Detailed analysis of SA running revealed that time of convergence may be increased by applying the "double cooling method" i.e. splitting process into two steps with different criteria. Mathematically simulated an improved SA, SA, and binary Fourier (BF) CGH were compared. As the result was shown that improved SA works twice faster compare SA, yet both SA CGH produce the same low noise and high contrast images unlike one of BF CGH.

Синтезовані цифрові голограми (ЦГ) отримали широке практичне застосування в засобах оптичної обробки і відтворення інформації, в тому числі в реальному часі. До таких пристроїв відносять просторові модулятори світла, які в більшості випадків відтворюють тільки бінарні розподіли амплітуди чи фази. Безпосередня бінаризація Фур'є-голограм приводить до значного збільшення шумів. Тому синтез бінарних ЦГ в більшості випадків виконують з допомогою спеціальних ітераційних алгоритмів [1-3]. Проблемою залишається вибір найбільш оптимального алгоритму і його оптимізація з точки зору якості перетворення і часу розрахунку. Се-

ред відомих ітеративних методів, таких, наприклад, як прямий бінарний пошук [4], метод Герцберга-Секстона [5] варто звернути увагу на метод імітації відпалу (MIB) – simulated annealing. [3] Перевагами MIB порівняно з іншими методами є велика кількість параметрів які можна контролювати в процесі синтезу. Їх оптимальний підбір забезпечує можливість кращого пошуку глобального мінімуму конфігурації голограми, яка дає відтворюване зображення без спотворень і додаткових шумів.

Недоліком ітеративних методів залишається значний час збіжності алгоритму, який різко збільшується при збільшенні розмірів голограми. Тому задача змен-

шення часу збіжності залишається актуальною. З метою скорочення часу розрахунку голограм пропонується модернізувати МІВ за допомогою спеціальної процедури – алгоритму "подвійного відпалу".

Розглянемо алгоритм синтезу бінарної фазової голограми бінарного об'єкта. Нехай на площині розміром (n_0, m_0) заданий бінарний амплітудний об'єкт. Введемо цільову функцію, – сукупність, в яку входять значення $t_{n,m}$ всіх ненульових точок об'єкта та певної кількості ряду нульових точок поза його межами. Множина точок $I(n, m)$, на якій задана функція $t_{n,m}$, є підмножиною всіх точок об'єктної площини (n_0, m_0) . Алгоритм починається з створення на голограмі випадкового бінарного фазового розподілу h_{n_0, m_0} – матриці, елементи якої приймають значення $\{+1, -1\}$, що відповідає, бінарній $[0, \pi]$ модуляції фази хвилі, яка проходить крізь голограму. Поле в області зображення визначається як зворотне перетворення Фур'є матриці комплексного пропускання голограми $a_{m_0, n_0} = \mathcal{F}^{-1}[h_{m_0, n_0}]$. На цьому етапі значення $a_{m,n}$ порівнюються з значеннями цільової функції, і визначається різниця $E_1 = \sum (t_{m,n} - |a_{m,n}|)^2$. Наступним кроком змінюється довільний піксель в розподілі h_{n_0, m_0} і весь цикл повторюється знову, в результаті чого виникає нове значення різниці E_2 . Далі виконується порівняння двох послідовних значень E , і зміна в матриці h_{n_0, m_0} приймається або відкидається. Для порівняння використовуються різні критерії, при яких розподіл $a_{m,n}$ сходиться до розподілу $t_{m,n}$. Конкретно для алгоритму імітації відпалу застосовується критерій, пов'язаний з розподілом Больцмана:

$$\exp\left(-\frac{E_{i+1} - E_i}{kT_i}\right) > \text{rand}(0,1) \quad (1)$$

де $T_i = T_c \exp(-(i+1)/i_{\max})$, i – крок ітерацій $T_c, i_{\max}$ – параметри процесу, $k=1$. Хоч величини T_i і E_i є безрозмірними вони можуть бути інтерпретовані як температура і повна енергія системи після i -ї ітерації.

Рисунок рис.1 пояснює функціонування критерію (1) при різних "температурах" $T_1 > T_2 > T_3 = 0$ ($T_3 = 0$ зливається з вісями координат).

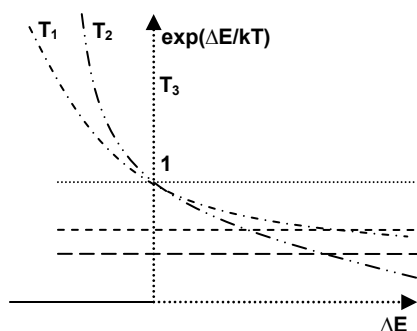


Рис. 1. Типовий приклад поведінки розподілу Больцмана для різних температур

Горизонтальні лінії на графіку відображають три ймовірні значення правої частини (1). При $\Delta E < 0$, тобто коли "енергія" системи зменшується, ліва частина (1) приймає значення більше одиниці. Таким чином, зміни,

що зменшують "енергію" системи, приймаються завжди при будь-яких значеннях в правої частини (1).

В той час значення, що збільшують ΔE , будуть прийматися чи відкидатися залежно від конкретного випадкового значення функції $\text{rand}(1,0)$. При цьому в міру зменшення параметру T відповідно до (2), ймовірність прийняття "поганої" (додатної) зміни буде зменшуватися і при $T=0$ зникне повністю, як це проілюстровано на рисунку для деякого значення ΔE_i .

Еволюція контрасту зображення, як критерію якості сформованої голограми, подана на рис. 2. На цьому ж рисунку показані зміни параметрів ΔE , kT залежно від кроку ітерації. Як можна бачити, до тих пір поки параметр kT перевищує деяку середню величину змін ΔE контраст залишається на низькому рівні, що свідчить про те, що синтез не починається. Це відбувається тому, що ймовірність прийняття змін однакова, як для таких, що зменшують енергію так і для таких, що її збільшують. Синтез починається приблизно з моменту, коли $\Delta E \approx kT$. Саме це місце на рис. 2 позначено пунктиром.

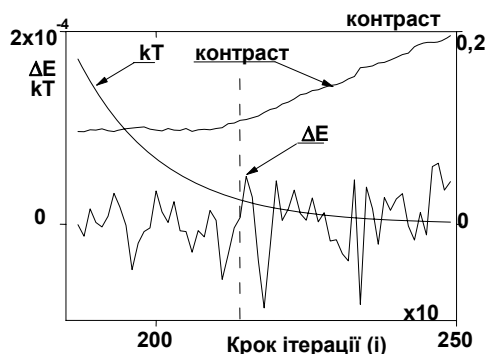


Рис. 2. Процес початку синтезу голограми при досягненні $\Delta E \approx kT$.

Пунктиром показано зону після якої починається синтез

Процес прийняття і відхилення змін ΔE явно видно на рис.3, де чорними прямими хрестиками позначені прийняті, а блідими косими відхилені значення змін "енергії". Пунктирним контуром позначена область поблизу $\Delta E \approx kT$. Ліворуч цієї області на діаграмі відкидаються всі точки, незалежно від значення енергії. Пунктиром обведена перехідна зона значень ΔE , що дозволяє процесу уникнути локального мінімуму, а праворуч приймаються переважно ті зміни, які ведуть до продуктивного синтезу голограми.

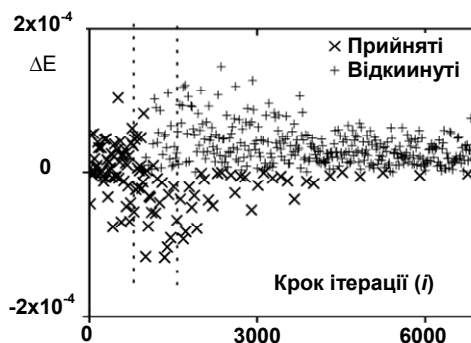


Рис. 3. Поведінка МІВ як функція параметру T . Пунктиром показана зона переходу алгоритму до режиму жорсткого відбору точок

Суть алгоритму "подвійного охолодження", який пропонується для модернізації методу імітації відпалу [6],

полягає в тому, щоб спочатку замість критерію (1) використовується умова $(E_{i+1} - E_i) < 0$. В термінах МІВ це означає встановлення "температури" системи рівною нулю на початковому етапі процесу, що приводить до швидкої збіжності алгоритму, але, в той же час збільшує ймовірність потрапляння процесу в локальний мінімум. Щоб уникнути останнього, на певному кроці, а саме, при $i \approx N^2$, (N^2 - площа голограми) "температура" системи стрибком збільшується до рівня $T_i = T_c \exp(-(i+1)/i_{\max})$, і при для всіх наступних кроках ітерацій використовується вже критерій (1). Це, звичайно, знов зменшує швидкість "охолодження", але, в той же час, оминає потрапляння процесу в локальний мінімум.

Динаміка МІВ з алгоритмом "подвійного охолодження" показана на рис.4. Як і на малюнку рис.3 пунктиром позначена перехідна область процесу. Ліворуч цієї області застосовується критерій $(E_{i+1} - E_i) < 0$, а далі – критерій (1). Ширину перехідної області можна контролювати, задаючи початкову "температуру" T_c .

Порівнюючи рис.4 з рис.3. для класичного імітованого відпалу, видно, що динаміка процесу перехідної області подібна в обох випадках. Вражаючим результатом є те, що хоча процес формування голограми при "подвійному охолодженні" починається видимо пізніше, але проходить швидше, що в кінцевому рахунку приводить до більш швидкої збіжності процесу!

Нижче наведені результати моделювання синтезу голограм з використанням алгоритму МІВ, коли в якості об'єкта вибрана літера "А", яка утворена білими пікселями на темному фоні.

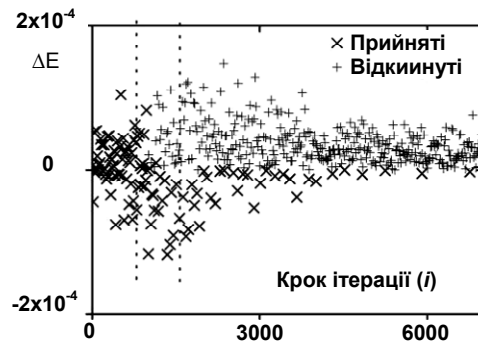


Рис. 4. Поведінка МІВ+ як функція параметру T . Пунктиром виділена зона підміни критеріїв. В цьому ж проміжку відбувається зміна в структурі голограми, за рахунок прийняття точок з $\Delta E > 0$

На рисунку рис.5(а) показані значення $t_{n,m}$ цільової функції (жирна лінія), а також значення $a_{n,n}$ в кінці ітерацій для МІВ і МІВ+ з "подвійним охолодженням" (сірі лінії, що практично співпадають). Малюнок зображення об'єкта – літери "А" та стрілки пояснюють формування цільової функції, l - номер точки зображення, для яких розраховується цільова функція. Близькість значень $a_{n,n}$ до значень цільової функції означає високий контраст і низький рівень шуму відтворених зображень. Для порівняння на цьому ж рисунку пунктирною лінією (БФ) показана амплітуда зображення, відтвореного бінарною голограмою Фуре. Помітна спекл-структура в області зображення і шум в області фону погіршують якість зображення.

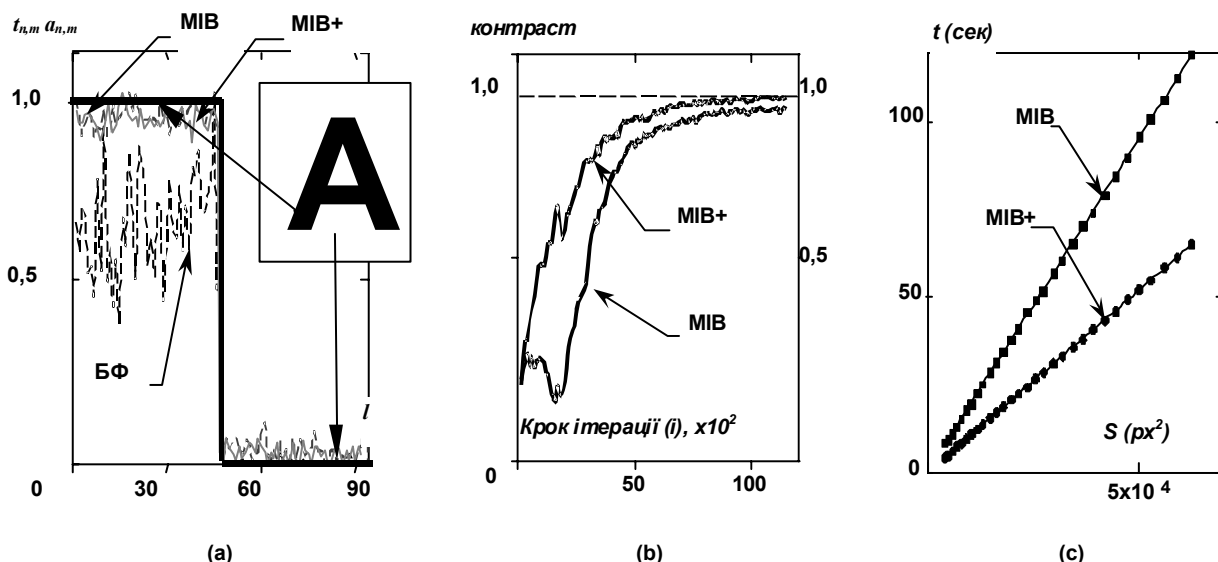


Рис. 5. Порівняння змодельованих результатів для МІВ, МІВ+: цільова функція (а), контраст (б) та час обрахунку (с)

Графіки на рис.5(б) показують процес росту контрасту, що є критерієм збіжності синтезу, як функцію від числа ітерацій. Як можна бачити класичний алгоритм імітації відпалу (МІВ) "застигає" на початковому етапі, коли критерій (1) ще не забезпечує жорсткі умови відбору. В той час МІВ з "подвійним охолодженням" (МІВ+) одразу різко "скидає енергію". В середній частині залежності МІВ+ можна помітити неоднорідність, пов'язану з перемиканням режимів роботи алгоритму.

Порівняно з МІВ, МІВ+ має менший час збіжності, рис.5(с), що при збільшенні площі S голограми дає суттєвий виграв у часі синтезу. Така залежність розраховувалась для голограм з розмірами до 256×256 пікселів. Отримані результати однозначно вказують, що МІВ з "подвійним охолодженням" витрачає на розрахунок в два рази менший час. З отриманих результатів можна також зробити висновок про лінійну залежність часу обрахунку від площі голограми. З використанням цього

методу було синтезовано якісні голограми розмінами 1024x1024 пікселів, що відкриває можливості для практичного застосування отриманих результатів.

Висновки

Алгоритм подвійного охолодження, що запропонований для синтезу бінарних фазових ЦГ за допомогою МІВ, дозволяє вдвічі прискорити час розрахунків. Моделювання показує, що якість зображень відтворених модифікованими МІВ голограмами залишається такою ж як і для звичайних МІВ ЦГ і суттєво краще ніж у зображень бінарних Фур'є ЦГ.

УДК 535.34

1. Мудрый В., Яровой Л. Синтез цифровых голограмм методом имитации отжига // Голография в России и за рубежом. Наука и практика: Сборник трудов 5-ой Международной Конференции "ГОЛОГРАФИЯ ЭКСПО-2008". – СПб., 2008. 2. Соуфер В. Методы компьютерной оптики. – М.: Физматлит, 2003. 3. Wilkinson K. A guide to creating binary computer generated hologram: CRL smectic technology. – Cambridge, 2001. 4. Jennison B., Allenbach J., Sweeney D. Efficient design of direct-binary-search computer generated holograms // J. Optical Society of America. – 1991. – Vol. 8, №4. – P. 652-660. 5. Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A. and Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines // J. Chem. Phys.. – 1953. – №21. – P. 1087-1092. 6. Kirkpatrick S., Gelatt C. and Vecchi M. Optimization by Simulated Annealing // Science. – 1983. – №220. – P. 671-680.

Надійшла до редколегії 05.06.09

В. Одарич, канд. фіз.-мат. наук,
Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Я. Стельмах, канд. фіз.-мат. наук,
І. Юргелевич, канд. фіз.-мат. наук,
А. Лопатинський, асп.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ТИТАНА

Досліджено оптичні властивості плівок оксиду титана в залежності від температури металевої підкладки методом спектральної еліпсометрії. Встановлено, що при температурах підкладки 389, 422, 450, 476 та 500 °C плівки оксиду титана поглинають світло з довжинами хвиль 365-633 нм. Знайдено, що показник заломлення n плівок, напильних при цих температурах підкладки, зменшується при збільшенні температури підкладки.

The optical properties of titanium oxide films deposited on metal substrate at different its temperatures were investigated by method of spectral ellipsometry. It was obtained that titanium oxide films absorb light in wavelength range 365-633 nm at the substrate temperatures 389, 422, 450, 476 and 500 °C. It was found that refractive index n of the films deposited at these substrate temperatures decreases while substrate temperature increases.

Вступ

Плівки на основі оксиду титана знаходять широке практичне застосування завдяки своїм унікальним структурним, оптичним, електричним та хімічним властивостям. Оксид титана являє собою напівпровідниковий матеріал з шириною забороненої зони 3.2 eV [3] та високими пропусканням і показником заломлення у видимій області спектра. Ці властивості плівок оксиду титана, а також їх висока міцність, термічна та хімічна стабільність використовуються при створенні антивідбивальних покриттів, оптичних фільтрів та модуляторів, сенсорів. Завдяки своїм фотокаталітичним властивостям плівки оксиду титана є перспективними для застосування їх як фотокаталізаторів для очищення води та повітря від токсичних органічних речовин. Тому велика увага зосереджена на дослідженнях властивостей плівок на основі оксиду титана поглинати світло у видимій області спектра. Цього можна досягти додаванням різних хімічних елементів до оксиду титана. Так, у роботах [2-4] було показано, що допущання тонких плівок оксиду титана Fe, Co, S призводить до зміщення краю поглинання у довгохвильову область спектра. Плівки оксиду титана, напильні на металеву поверхню, також широко використовуються як якісні захисні покриття з високою зносостійкістю.

Структура і властивості плівок оксиду титана сильно залежать від умов їх отримання, зокрема. температури підкладки. Тому метою даної роботи було дослідження оптичних властивостей плівок оксиду титана, напильних на підкладки з інструментальної сталі при різних температурах, методом спектральної еліпсометрії.

Методика експерименту

Плівки оксиду титана були виготовлені методом термічного напильнення у вакуумі. Оксид титана випаровувався при температурі 2500 °C і осаджувався на підкладки з інструментальної сталі, температура яких варіювалася. Температуру підкладок та нумерацію відповідних зразків плівок оксиду титана наведено у табл. 1.

У методі виготовлення зразків було обмеження на мінімальну швидкість напильнення і тому осадження плі-

вок проводилось при швидкості 100 нм/с. Час напильнення для всіх плівок був однаковий. Оціночна товщина плівок за часом напильнення складала близько 10 мкм.

Оптичні властивості плівок оксиду титана досліджувались спектроеліпсометричним методом Бітті. Вимірювання проводились при кімнатній температурі у спектральному інтервалі довжин хвиль $\lambda = 365-1181$ нм при куті падіння $\varphi = 72^\circ$ випромінювання, а також при чотирьох фіксованих довжинах хвиль 366, 405, 435 та 579 нм при куті падіння $\varphi = 60^\circ$ світла. Як джерело світла у першому випадку використовувалась лампа розжарювання, а у другому – ртутна лампа. У даному методі з метою визначення еліпсометричних параметрів досліджуваних плівок, таких як зсув фаз між p- та s- компонентами вектора поляризації Δ та азимут відновленої лінійної поляризації світла Ψ , вимірювалась інтенсивність світла, що проходило крізь систему поляризатор-зразок-аналізатор при трьох визначених азимутах аналізатора $\Psi_A = 0, 45, 90^\circ$ та фіксованому азимуті поляризатора $\Psi_P = 45^\circ$. Також вимірювались залежності Δ та Ψ від кута падіння світла в інтервалі $\varphi = 50-70^\circ$ при $\lambda = 632.8$ нм на лазерному еліпсометрі ЛЕФ-3М-1.

Таблиця 1. Температура підкладок, при якій осаджувались плівки

Номер зразка, №	Температура підкладки, °C
1	147
2	200
3	253
4	304
5	350
6	389
7	422
8	450
9	476
10	500

Експериментальні результати та їх обговорення

Залежності еліпсометричних параметрів $\cos \Delta$ (а) та $\text{tg } \Psi$ (б) від довжини хвилі для досліджених зразків плівки оксиду титана наведені на рис. 1 та рис. 2.

З рис.1 видно, що в області довжин хвиль $\lambda = 633$ –1181 нм для залежностей еліпсометричних параметрів $\cos \Delta$ та $\text{tg } \Psi$ зразків №6 та №9 спостерігається інтерференційна картина за рахунок проходження світла крізь плівку і відбивання між плівкою та підкладкою. Але, починаючи з $\lambda \approx 633$ нм в сторону менших довжин хвиль інтерференційні смуги згасають. Отже, можна зробити висновок, що ці плівки поглинають у спектральній області $\lambda = 365$ –633 нм. Проаналізувавши поведінку кривих $\cos \Delta(\lambda)$ та $\text{tg } \Psi(\lambda)$ зразків №1-5, №7, №8 та №10, отриманих при чотирьох довжинах хвиль $\lambda = 366$, 405, 435 та 579 нм (рис.2), слід зазначити, що для зразків №1-5 світло з цими довжинами хвиль проходить крізь плівку і дістає до підкладок, а плівки №7, №8 та №10 більш інтенсивно поглинають світло з вказаними чотирма довжинами хвиль, адже характер поведінки $\cos \Delta(\lambda)$ та $\text{tg } \Psi(\lambda)$ для цих плівок та плівок №6 та №9 (рис.1) є подібним у цій спектральній області. Для роз-

рахунку оптичних параметрів плівок оксиду титана (зразки №6-10) в області довжин хвиль $\lambda = 365$ –633 нм ($E = 2$ –3.4 еВ) застосуємо модель напівнескінченного середовища. У рамках цієї моделі показник заломлення n , показник поглинання k та оптична провідність σ можуть бути розраховані за формулами [1]:

$$n = \sqrt{\frac{a^2 - b^2 + \sin^2 \varphi}{2} + \sqrt{\frac{(a^2 - b^2 + \sin^2 \varphi)^2}{4} + a^2 b^2}},$$

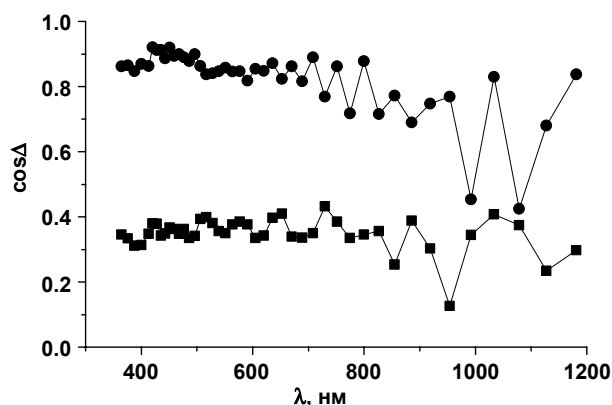
$$k = \sqrt{\frac{(a^2 - b^2 + \sin^2 \varphi)^2}{4} + a^2 b^2} - \frac{a^2 - b^2 + \sin^2 \varphi}{2},$$

$$\sigma = nk\omega / 2\pi,$$

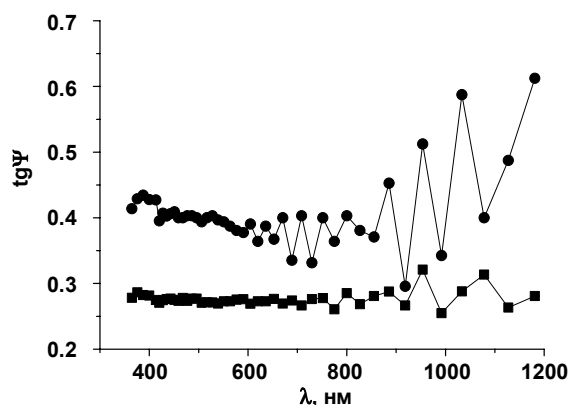
$$a = \sin \varphi \text{tg} \varphi \frac{\cos 2\Psi}{1 + \sin 2\Psi \cos \Delta},$$

$$b = \sin \varphi \text{tg} \varphi \frac{\sin 2\Psi \sin \Delta}{1 + \sin 2\Psi \cos \Delta},$$

де ω – кругова частота світла.

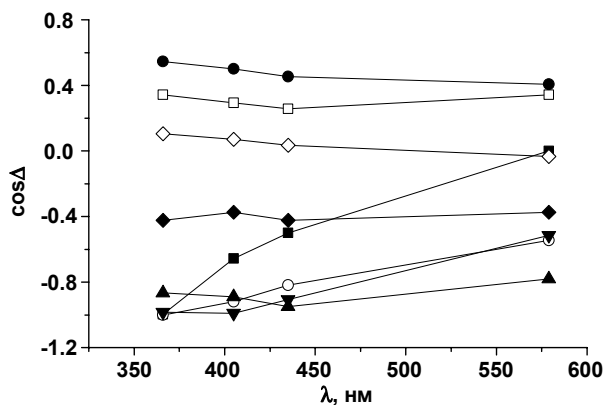


а

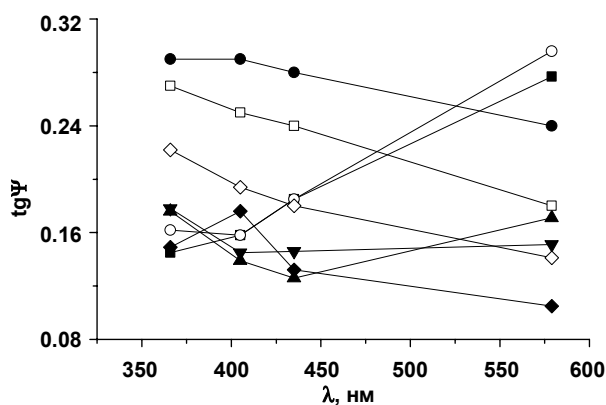


б

Рис. 1. Залежності еліпсометричних параметрів $\cos \Delta$ (а) та $\text{tg } \Psi$ (б) від довжини хвилі λ для зразків плівок оксиду титана №6 (■) та №9 (●). Крива $\cos \Delta$ для зразка №6 зміщена вниз на 0,4



а



б

Рис. 2. Залежності еліпсометричних параметрів $\cos \Delta$ (а) та $\text{tg } \Psi$ (б) від довжини хвилі λ для зразків плівок оксиду титана №1 (■), №2 (○), №3 (▼), №4 (▲), №5 (◆), №7 (◇), №8 (□) та №10 (●)

Про можливість застосування моделі напівнескінченного середовища для розрахунку оптичних констант зразків №6-10 у спектральній області $\lambda = 365-633$ нм свідчить також і характер поведінки багатокутових залежностей $\cos \Delta(\varphi)$ та $\tan \Psi(\varphi)$, виміряних при $\lambda = 632.8$ нм. На рис. 3 наведено залежності $\cos \Delta(\varphi)$ та $\tan \Psi(\varphi)$ для зразка плівки оксиду титана №6. Видно, що ці залежності в усьому інтервалі кутів падіння світла $\varphi = 50-70^\circ$ змінюються монотонно без будь-яких проявів інтерференції, яка є характерною для багатокутових залежностей еліпсометричних параметрів у випадку, коли світло, пройшовши крізь плівку великої товщини, відбивається від металевої підкладки.

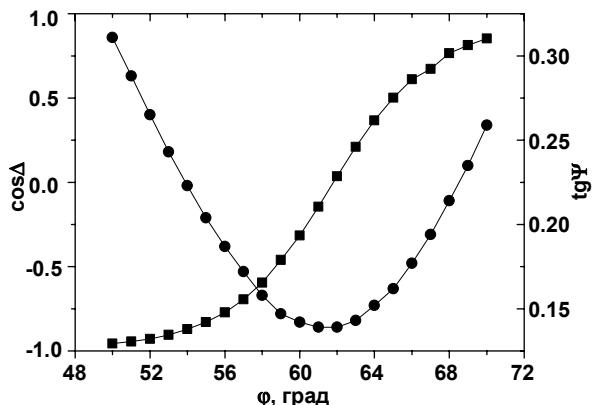


Рис. 3. Залежності $\cos \Delta$ (■) та $\tan \Psi$ (●) від кута падіння світла φ для зразка плівки оксиду титана №6

На рис. 4 наведені залежності показника заломлення n від довжини хвилі λ для зразків плівок оксиду титана №7, №8 та №10 (високі температури підкладок), а на рис. 5, в якості прикладу, наведено залежності оптичної провідності σ від енергії фотонів $\hbar\omega$ для зразків №6 та №9. З рис.4 видно, що показник заломлення n зменшується при збільшенні температури підкладки. У спектрах $\sigma(\hbar\omega)$ плівок (рис.5) спостерігається смуга поглинання, що складається з довгохвильової ($\hbar\omega = 2-2.5$ еВ), середньої ($\hbar\omega = 2.5-3$ еВ) та короткохвильової ($\hbar\omega = 3-3.4$ еВ) підсмуг, причому при зростанні температури підкладки відбувається зсув довгохвильової підсмуги в область більших енергій фотонів.

Така поведінка оптичних властивостей досліджених плівок оксиду титана, зокрема, зміщення поглинання у довгохвильову область спектра, ймовірно, може бути пов'язана з домішковим поглинанням у цих зразках, природа якого потребує подальшого дослідження.

УДК 548:539.32

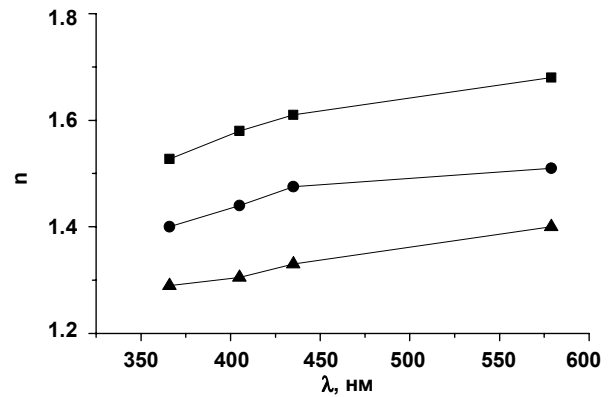


Рис. 4. Залежності показника заломлення n від довжини хвилі λ для зразків плівок оксиду титана №7 (■), №8 (●) та №10 (▲)

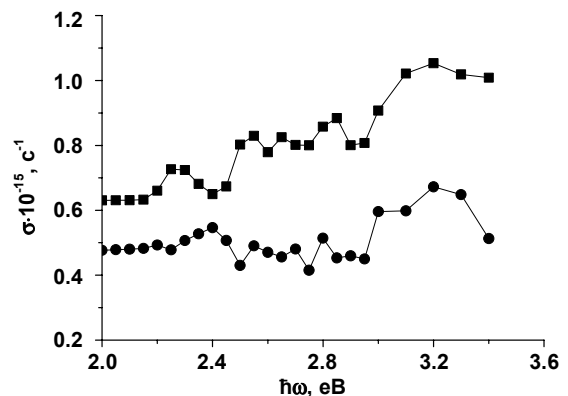


Рис. 5. Залежності оптичної провідності σ від енергії фотонів $\hbar\omega$ для зразків плівок оксиду титана №6 (■) та №9 (●). Крива для зразка №6 зміщена вгору на $0.2 \cdot 10^{-15} \text{ c}^{-1}$

1. Основы эллипсометрии / Под. ред. А.В. Ржанова. – Новосибирск: Наука, 1979. 2. Gracia F., Holgado J.P., Yubero F., Gonzalez-Elipe A.R. Phase mixing in Fe/TiO thin films prepared by ion beam-induced chemical vapour deposition: optical and structural properties // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 158 –159. – P. 552–557. 3. Irie H., Washizuka S., Hashimoto K. Hydrophilicity on carbon-doped TiO2 thin films under visible light // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 510. – P. 21 – 25. 4. Subramanian M., Vijayalakshmi S., Venkataraj S., Jayavel R. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO2 films prepared by sol-gel process // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 3776–3782.

Надійшла до редколегії 08.07.09

А. Онанко, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА ВКАЗІВНУ ПОВЕРХНЮ ПРУЖНО-НЕПРУЖНОГО ТІЛА СПЛАВУ $\text{Ag}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$

Після електронного опромінення на температурній залежності модуля пружності і внутрішнього тертя і (вказівної поверхні пружно-непружного тіла) сплаву $\text{Ag}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ виявлені максимуми внутрішнього тертя Q^{-1}_{M1} і Q^{-1}_{M2} при температурах $T_{M1} \approx 485 \text{ K}$ і $T_{M2} \approx 580 \text{ K}$.

The maximums of internal friction Q^{-1}_{M1} and Q^{-1}_{M2} were observed after electron irradiation on the temperature dependence of elastic module and internal friction (indicator surface of elasticity-inelasticity state) of $\text{Ag}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ alloy at temperatures $T_{M1} \approx 485 \text{ K}$ and $T_{M2} \approx 580 \text{ K}$.

Вступ. Вивчення дислокаційного поглинання ультразвуку являє собою метод вивчення дислокацій і радіаційних точкових дефектів сплавів. Вимірювання фону

ВТ Q^{-1}_{ϕ} після різних термообробок дає інформацію про зміни полів термопружних напруг σ_i в сплавах [1,2].

Ця робота є продовженням досліджування впливу електронного опромінення на температурні залежності внутрішнього тертя (ВТ) і модуля пружності E сплаву $AgZn$ [3], що упорядковується. Проведено вивчення впливу електронного опромінення і термомеханічної обробки на процеси ближнього упорядкування твердих розчинів $AgZn$.

Методика досліджень. Опромінення здійснювалось на лінійному електронному прискорювачі ІЛУ-6 електронами з енергією $W \approx 1,5$ МеВ флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для виміру температурних залежностей ВТ і модуля пружності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після механічного різання

і шліфування використовувався метод чотирьохскладового п'єзоелектричного вібратора на частоті $f \approx 118$ кГц при знакозмінній деформації $\varepsilon \approx 10^{-6}$ у вакуумі $P \approx 10^{-3}$ Па [4,5]. Погрішність виміру відносної зміни модуля пружності $\Delta E/E \approx 0,1\%$, а виміру ВТ $\Delta Q^{-1}/Q^{-1} \approx 2\%$. Для визначення температурного положення максимумів ВТ по релаксації модуля пружності $\Delta E/E$ одночасно вимірювалась температурна залежність E .

Результати і їх обговорення. На рис.1 наведено температурну залежність ВТ сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення.

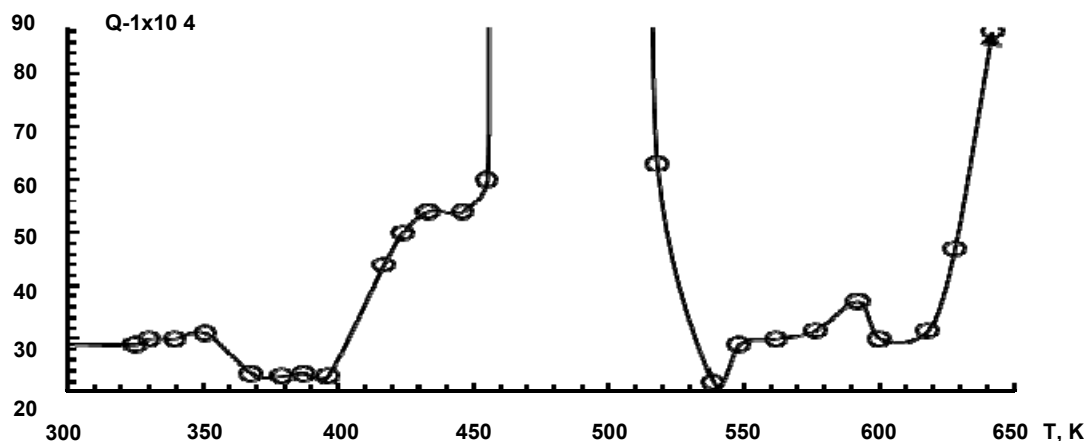


Рис. 1. Температурна залежність внутрішнього тертя Q^{-1} сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ спостерігалася сталість фону ВТ $Q^{-1}_{\text{ф}} \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$ до $T \approx 400$ К і різке експоненціальне зростання фону $Q^{-1}_{\text{ф}}$ при більш високих температурах $T > 600$ К. Виявлено домінуючий максимум ВТ ($Q^{-1}_{M1} - Q^{-1}_{\text{ф}}$) $\approx 1,8 \cdot 10^{-2}$ шириною $\Delta T_{M1} \approx 55$ К при $T_{M1} = 485 \pm 10$ К та максимум ВТ ($Q^{-1}_{M2} - Q^{-1}_{\text{ф}}$) $\approx 1,4 \cdot 10^{-3}$ шириною $\Delta T_{M2} \approx 25$ К при $T_{M2} = 580 \pm 10$ К. Відпал радіаційних дефектів викривляє вигляд температурного спектру ВТ. При відпалі має місце ухід міжвузлових атомів J, вакансій V, домішок.

Для максимуму ВТ умова його існування записується у вигляді [1]:

$$\omega M \tau_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T_M}\right) = 1, \quad (1)$$

де k_B – стала Больцмана. Енергію активації H максимуму ВТ оцінювалася за формулою Верта-Маркса [2]. Для домінуючого максимуму ВТ при $T_{M1} \approx 485$ К було отримано значення енергії активації $H_1 = 0,76 \pm 0,1$ еВ. З умови існування релаксацийного максимуму ВТ (1)

визначили постійну часу релаксації $\tau_{01} \approx 1,7 \cdot 10^{-14}$ сек і частотний фактор релаксації $f_{01} \approx 5,8 \cdot 10^{13}$ Гц. Для максимуму ВТ при $T_{M2} \approx 580$ К було отримано значення енергії активації $H_2 = 0,92 \pm 0,1$ еВ з постійною часу релаксації $\tau_{02} \approx 1,4 \cdot 10^{-14}$ сек і частотним фактором релаксації $f_{02} \approx 7,3 \cdot 10^{13}$ Гц.

Динамічний модуль пружності E є більш чутливою характеристикою процесів фізико-хімічної взаємодії при зміні типу упорядкування по границям розділу фаз, ніж ВТ. Модуль пружності E – відношення прикладеної напруги σ до сумарної деформації ε кристалу. При механічному напруженні реального кристалу сумарна деформація складається з пружної та непружної компонент. Пружна деформація відбувається "миттєво", а непружна має временну залежність. Термопластичні напруги σ_i релаксують з утворенням дислокацій, які рухаються, що призводить до пластичної течії. Результати вимірювання температурної залежності модуля пружності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення представлені на рис.2.

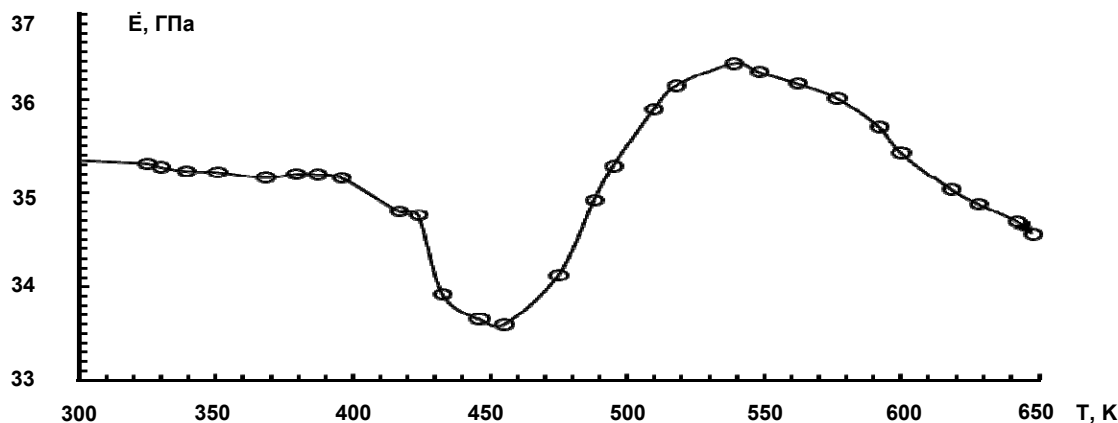


Рис. 2. Температурна залежність модуля пружності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис.2 на температурній залежності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ спостерігалась релаксація модуля пружності $\Delta E/E$ при $T \approx 455-485$ K, також релаксація модуля пружності $\Delta E/E$ спостерігалась при $T \approx 570-580$ K. $\Delta E/E = (E - E_0)/E_0 = \Delta \cdot 1/(1 + \omega^2 \tau^2)$, де максимальний дефект модуля $\Delta = (E_{HP} - E_P)/E_{HP}$, E_{HP} – нерелаксаційний, E_P – релаксаційний модуль пружності. E_{HP} вимірювався у час прикладення напруги σ , коли непружний вклад у деформацію $\varepsilon_{HP} = 0$; E_P вимірювався після інтервалу часу $\Delta t \gg \tau$, коли непружна деформація максимальна $\varepsilon_{HP} = \max$. Значення Δ визначається кількістю мікрорелаксаторів

різного типу і їх індивідуальним вкладом в непружне деформацію при даній температурі T . Має місце суперпозиція вкладів різних мікрорелаксаторів. При температурах, коли ріст дефекту модуля пружності $\Delta E/E$ різко зростає, на температурних залежностях спостерігаються релаксаційні максимуми ВТ. Значна ширина по температурі релаксації модуля пружності $\Delta E/E$ вказує на широкий розподіл активаційних параметрів H відповідних релаксаційних процесів. На рис.3 представлена температурна залежність вказівної поверхні пружно-непружного тіла сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення.

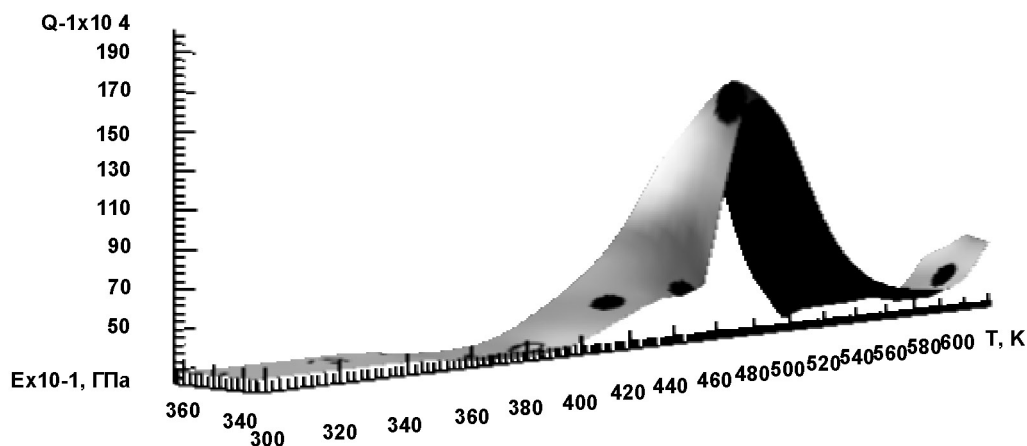


Рис. 3. Температурна залежність внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля пружності E (вказівної поверхні пружно-непружного тіла) сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис.4 наведено температурну залежність ВТ сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення.

На рис.5 наведено температурну залежність модуля пружності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення.

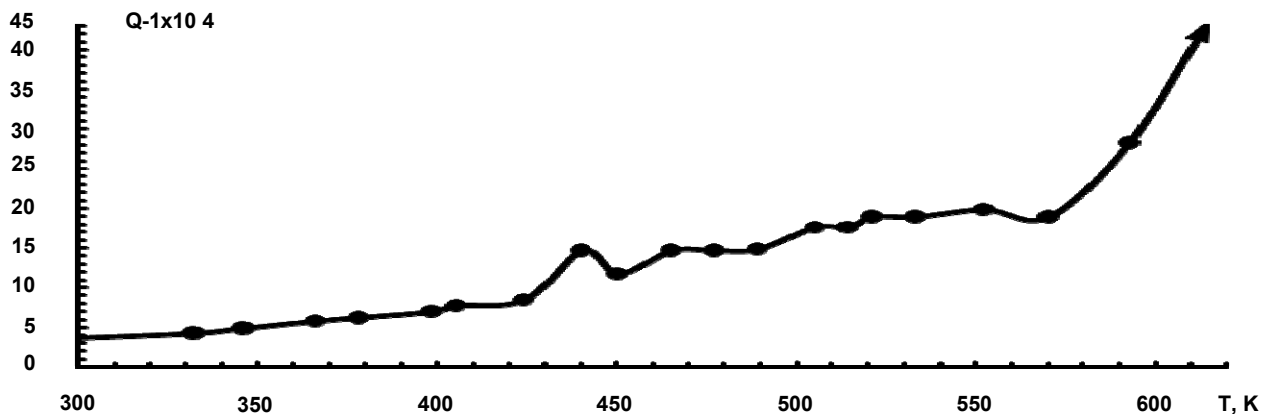


Рис. 4. Температурна залежність внутрішнього тертя Q^{-1} сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

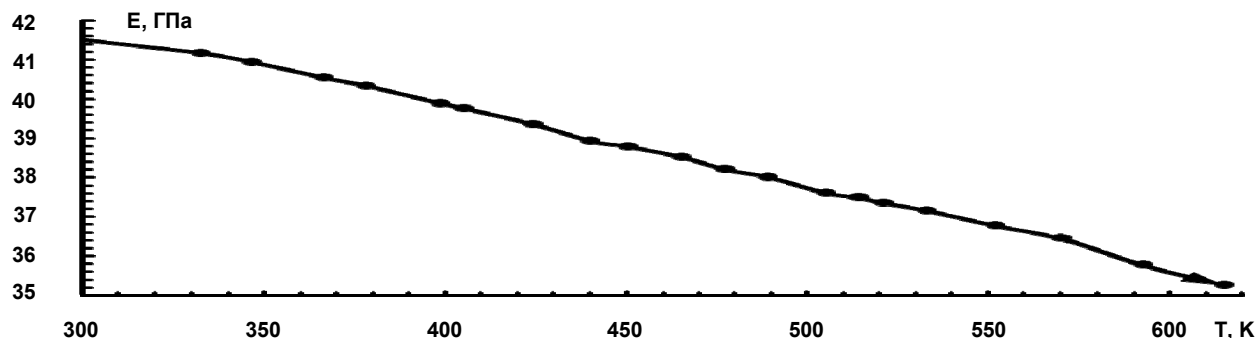


Рис. 5. Температурна залежність модуля пружності E сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Модуль пружності E має спадний лінійний характер, що пояснюється теорією ангармонізму кристалів з врахуванням квадратичних членів [4]. При вимірюванні амплітудної залежності ВТ до і після опромінення ВТ було амплітудно-незалежним, що свідчить про відсутність дислокаційного гістерезисного механізму ВТ при

використовуваних експериментальних ультразвукових деформаціях $\epsilon \approx 10^{-6}$. На рис.6 представлена температурна залежність вказівної поверхні пружно-непружного тіла сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення.

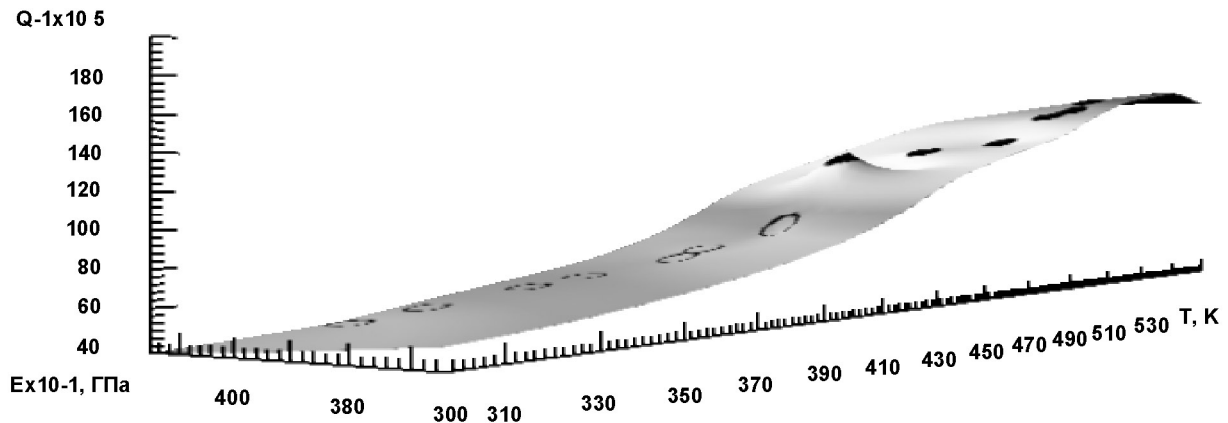


Рис. 6. Температурна залежність внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля пружності E (вказівної поверхні пружно-непружного тіла) сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при повторному нагріві після електронного опромінення флюенсом $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

У твердому розчині $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ у температурному інтервалі $\Delta T = 570 \pm 300 \text{ K}$ відбувається зміна типу упорядкування від L_{12} типу до низькотемпературного δ -фази. Характер зміни залишкового електроопору $\rho(T)$ пояснюється існуванням ближнього порядку різних типів у різних температурних діапазонах, прообразом яких є відповідні фази. Спостерігався максимум залишкового електроопору $\rho(T)$ для сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ при $T_{mp} \rho \approx 570 \text{ K}$. Хід залежностей $\rho(T)$ для загартованих і відпалених зразків свідчив про оборотність процесів, що відбувались.

В результаті опромінення електронами з енергією $W \approx 1,5 \text{ MeV}$ при кімнатній температурі спостерігалось зменшення $\rho(T)$ і параметрів Каулі на першій координаційній сфері, що свідчило про поглиблення процесу перебудови ближнього порядку по низькотемпературному типу. При зменшенні температури термообробки параметри Каулі на першій координаційній сфері зменшуються, що вказує на зменшення ступені ближнього порядку.

Висновки. Встановлення низькотемпературного типу ближнього порядку утруднено через малу дифузійну рухливість атомів. Коефіцієнт дифузії міжвузлових ато-

мів D_j на кілька порядків більший за коефіцієнт дифузії вакансій D_v , який, у свою чергу, більший за коефіцієнт самодифузії D_i . У неоднорідно деформованому середовищі дифузія домішок протікатиме з особливостями, що суттєво відрізняють таку дифузію від класичної Фікової дифузії. При опроміненні розширюються температурні межі існування сегрегацій. Введені внаслідок електронного опромінення міжвузлові атоми J і вакансії V стимулюють дифузійні процеси. Таким чином, передбачається, що виявлена релаксація модуля пружності $\Delta E/E$ обумовлена ближнім упорядкуванням [2].

1. Александров Л.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. – Новосибирск, 1979. 2. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М., 1975. 3. Онанко А.П. Вказівна поверхня пружно-непружного тіла сплаву $Ag_{0.9}Zn_{0.1}$ // Вісник Київського університету. Сер.: фізико-математичні науки. – 2009. – №1. – С. 267-270. 4. Lyashenko O.V., Onanko A.P. Influence of electrical current on elastic and inelastic properties of GeSi // Photoelectronics. – 2006. – №15. – P. 95-97. 5. Lyashenko O.V., Onanko A.P., Veleschuk V.P., Lyashenko I.O., Onanko Y.A. Structural defects relaxation during complex thermal and dynamical mechanic processing of CdTe // Photoelectronics. – 2008. – №17. – P.10-13.

Надійшла до редколегії 29.09.09

УДК 535.37

Н. Павлова, канд. фіз.-мат. наук,
В. Дегода, д-р фіз.-мат. наук,
К. Боханов, студ.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЕ ЗГАСАННЯ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ZnSe

Експериментально досліджено температурні залежності рентгенолюмінесценції монокристалічного ZnSe при наявності зовнішнього електричного поля та без нього. Виявлено, що характер температурного згасання світіння суттєво залежить від електричного поля в області температурного згасання. В рамках конфігураційної моделі центра світіння запропоновано модель впливу електричного поля на рентгенолюмінесценцію, яка показує зміну величини бар'єру для безвипромінювальних переходів.

Temperature dependences of X-ray luminescence of single-crystal ZnSe in the presence of external electric field and without it are experimentally investigated. It is revealed, that character of temperature clearing of a luminescence essentially depends on electric field in the field of temperature clearing. Within the framework of configuration model of the centre of a luminescence it is offered model of influence of electric field on X-ray luminescence and shows the change of size of barrier to the nonradiative transitions.

Вступ

Напівпровідникові сполуки A^IVB^VI широко досліджені як перспективні матеріали для світлодіодної електроніки [5, 6, 10]. Селенід цинку (ZnSe) є цікавим широкозонним матеріалом, що дозволяє використовувати його в

якості модельного матеріалу для фізичних досліджень. Вплив постійного електричного поля на радіолюмінесценцію спостерігається в багатьох діелектриках [4], в широкозонних напівпровідниках, зокрема і в ZnSe [8]. Оптично високоякісні та високоомні кристали селеніду

цинку (з малою концентрацією неконтрольованих домішок та власних точкових дефектів) є перспективними матеріалами для створення напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання, оскільки мають надзвичайно низьку власну провідність при кімнатній температурі (не потребують охолодження) та непогану чутливість до рентгенівського опромінення [3]. Генеровані іонізуючим випромінюванням вільні електрони та дірки приймають участь в електропровідності, але і рекомбінують на центрах свічення. Зовнішнє електричне поле, яке необхідне для реєстрації провідності, завжди зменшує інтенсивність люмінесценції, але на різну величину в різних матеріалах. Тому, основною метою роботи було, по-перше, експериментально дослідити вплив електричного поля на температурне згасання рентгенолюмінесценції (РЛ), тобто визначити вплив поля при різних температурах на самоактивовану люмінесценцію в високоомних кристалах ZnSe. А, по-друге, запропонувати фізичну модель для пояснення впливу поля на інтенсивність люмінесценції.

Методика експериментальних досліджень

В експериментальних дослідженнях спектрів РЛ та їх температурних залежностей використовували спеціально нелеговані монокристали ZnSe. Їх вирощували з попередньо очищеної шихти, що забезпечувало мінімальну концентрацію домішок та власних точкових дефектів, тобто з максимальним питомим опором. Рентгенівське збудження люмінесценції здійснювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ7-Re ($U=20$ кВ, $I=25$ мА, $L=120$ мм) крізь через берилієве вікно криостату. Експериментальні дослідження проводилися в діапазоні температур від 85 К до 440 К. Швидкість лінійного нагрівання не перевищувала 0,15 К/с. Для дослідження впливу постійного електричного поля на монокристали резистивним методом напильовали індієві електричні контакти у вигляді паралельних смужок 4×2 мм² до яких підлаювали провідники. Відстань між електродами становила 5 мм. На один електрод подавалася напруга 0 або 200 В, а інший через наноамперметр був заземлений. Люмінесцентне випромінювання в області 400 – 820 нм при різних значеннях напруженості електричного поля в зразку реєстрували одночасно в інтегральному світлі ФЕП-106 та через світлосильний монохроматор МДР-2 ($S_p = 4$ нм) за допомогою такого ж фотоелектронного помножувача ФЕП-106. Це дозволило вимірювати інтенсивність люмінесценції в широкому динамічному діапазоні (майже 4 порядки інтенсивності). Усі експериментально одержані спектри рентгенолюмінесценції виправлені на спектрально чутливості реєструючої системи.

Спектри рентгенолюмінесценції ZnSe при різних температурах

В спектрах рентгенолюмінесценції монокристалів ZnSe (рис. 1) у видимій області спектра в температурному діапазоні від 85 до 440 К спостерігається лише широка рекомбінаційна смуга свічення з максимумом при 630 нм. В короткохвильовій області спектра, в якій енергії квантів близькі до ширини забороненої зони, не спостерігається крайове свічення та свічення донорно-акцепторних пар (ДАП). Відсутність в спектрах свічення ДАП вказує на низьку концентрацію неконтрольованих домішок, а відсутність крайового свічення при 85 К свідчить про помітну концентрацію власних дефектів. Домінуюча в спектрі смуга самоактиваційної люмінесценції $\lambda_{\max} = 630$ нм (1.98 еВ) приписується авторами [2, 12] комплексному центру, що складається з вакансії цинку та домішкового мілкого донора ($V_{Zn} + D$). Спектральне положення максимуму цієї смуги зміщується з підвищенням температури в довгохвильовий бік, причому

швидкість цього зміщення становить $4,7 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, що за порядком величини співпадає з швидкістю зміни з температурою ширини забороненої зони ZnSe [5].

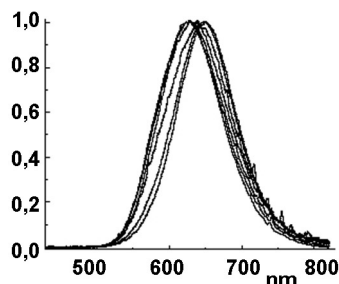


Рис. 1. Нормовані спектри РЛ монокристалічного ZnSe при температурах 150 К (1), 177 К (2), 207 К (3), 232 К (4), 260 К (5), 278 К (6) та 296 К (7)

Важливою особливістю температурної поведінки цієї смуги свічення є стала спектральна напівширина смуги, що дозволяє застосовувати до неї конфігураційну модель центра свічення в широкому температурному діапазоні. Якщо порівняти загальну інтенсивність РЛ монокристалів ZnSe при низькій температурі (в цьому випадку можна знехтувати температурним згасанням внутріцентральної люмінесценції відповідного центра свічення) з інтегральною РЛ класичного люмінофора ZnS–Cu, яка майже на порядок більша, то стає очевидним, що в ZnSe крім випромінювальної рекомбінації відбувається ще й безвипромінювальна рекомбінація вільних носіїв заряду.

Температурне згасання інтенсивності рентгенолюмінесценції ZnSe

Інтенсивність РЛ зменшується при збільшенні електричного поля [8], тому важливо встановити величину впливу поля при різних температурах. Інтенсивність РЛ ZnSe в широкому діапазоні інтенсивностей наведена на рис.2а (крива $U=0$) при інтегральній реєстрації, а на рис.2б при реєстрації в максимумі смуги свічення. Не вдалося апроксимувати ці залежності формулою Мотта із задовільною точністю. Важливо, що вимірювання температурних залежностей інтенсивності РЛ і впливу електричного поля проводились одночасно наступним чином. Приблизно хвилину електричні контакти на зразку були закорочені і знаходились під нульовим потенціалом ($U=0$ В), а наступну хвилину – подавалася напруга на один контакт 200 В, а другий залишався під нульовим потенціалом (напруженість електричного поля в зразку становила 400 В/см в області рентгенівського збудження). Це дозволило одночасно одержувати температурні залежності інтенсивності РЛ з полем і без поля. Температурні залежності РЛ при наявності електричного поля ще гірше апроксимуються формулою Мотта. Спостерігається помітне зменшення інтенсивності РЛ в електричному полі в області температурного згасання люмінесценції та незначний вплив поля у випадку, коли існує значна перевага безвипромінювальних переходів над випромінювальними, або навпаки. На рис.2с наведені різні температурні залежності РЛ в координатах $\ln(J_{XRL})$ від оберненої температури, що дозволяє визначити енергію активації з нахилу кривої. Видно, що наявність електричного поля призводить до зменшення енергії температурного згасання люмінесценції. Оскільки процес температурного згасання люмінесценції визначається імовірністю безвипромінювальних переходів в центрах свічення крізь потенціальний бар'єр [7, 9], то стає очевидним що електричне поле зменшує цей бар'єр. Тому необхідно проаналізувати зміни, які вносить електричне поле в однокоординатну конфігураційну модель центра свічення.

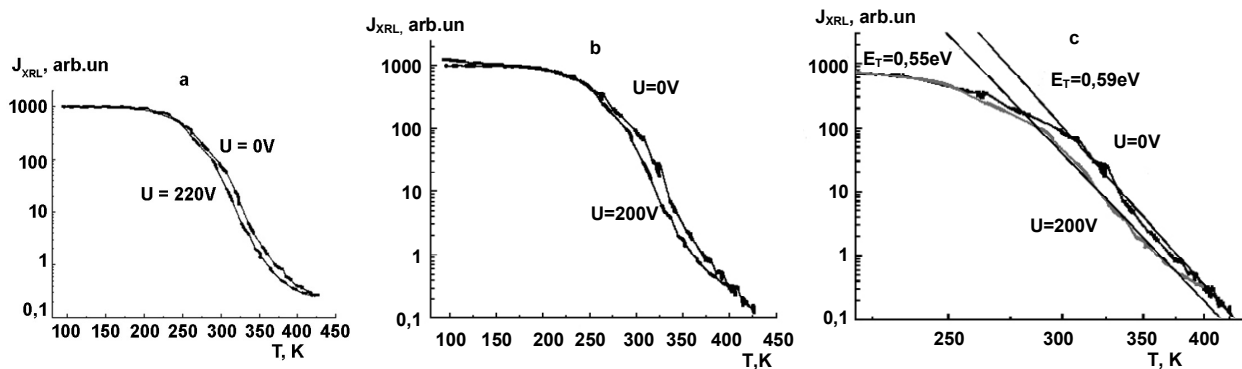


Рис. 2. Температурне згасання рентгенолюмінесценції ZnSe без зовнішнього електричного поля ($U=0$) та з полем ($U=200$ В) при реєстрації в інтегральному світлі (а) та спектрально на $\lambda=630$ нм (б,с) в напівлогарифмічних (а,б) координатах та в координатах від оберненої температури (с)

Конфігураційна модель центра свічення в електричному полі

Зменшення інтенсивності люмінесценції центрів свічення під впливом зовнішнього електричного поля означає, що при цьому збільшується кількість безвипромінювальних переходів із збудженого електронного стану в основний. Таке можливе лише при зміні величини бар'єру – зменшенні його висоти або ширини. Якщо розглядати однокоординатну конфігураційну модель центра свічення [7, 11], то вплив електричного поля можна описати доданком лінійним по конфігураційній координаті. Потенціальні криві основного та збудженого електронного станів центру свічення залишаються параболою при накладанні зовнішнього електричного поля (рис.3а). Причому, кривизни цих парабол в основному і збудженому станах практично не відрізняються і залишаються незмінними при накладанні поля. На рис.3а наведено потенціальні криві для основного (1, 1')

та збудженого електронних станів без поля (1, 2) та з полем (1', 2' – штрихи вказують на наявність зовнішнього електричного поля). Конфігураційна модель дозволяє визначити форму бар'єру для безвипромінювальних переходів із збудженого в основний стан і визначити зміну форми бар'єру при накладанні поля. Із збудженого електронного стану центра свічення можливі два варіанти переходів: перехід в основний стан із випромінюванням кванта світла, або безвипромінювальний перехід через бар'єр на високий коливний рівень основного стану. Форма бар'єру, утвореного потенціальними кривими, визначатиме відносний внесок безвипромінювальних та випромінювальних переходів [1, 9]. В присутності електричного поля потенціальний бар'єр зменшується (рис.3б): при збільшенні електричного поля зменшується ширина і висота бар'єру. Тому, імовірність безвипромінювальних переходів (надбар'єрні та тунельні крізь бар'єр) зростатиме із збільшенням зовнішнього поля.

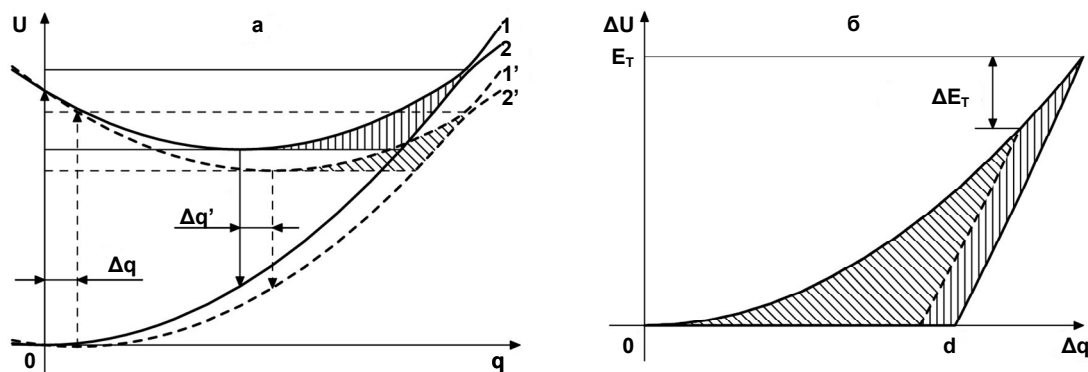


Рис. 3. Потенціальні криві конфігураційної моделі центра свічення (а) та зміна форми бар'єру при накладанні електричного поля (б). Пунктирною лінією зображено бар'єр при наявності зовнішнього електричного поля, суцільною – за його відсутності

На рис.4 наведено залежності ширини та висоти бар'єру від величини напруженості зовнішнього електричного поля E . Така конфігураційна модель з електричним полем дозволяє перейти до кількісного аналізу квантового виходу центра свічення та пояснює те, що спектральне положення максимуму смуги свічення практично не змінюється.

Таким чином, зовнішнє електричне поле зменшує бар'єр для безвипромінювальних переходів з рівнів збудженого електронного стану на коливні рівні основного стану центра свічення. Це призводить до зміни характеру кривої температурного згасання люмінесценції центра свічення – зменшення енергії температур-

ного згасання люмінесценції. При цьому стає очевидним, що вплив електричного поля на квантовий вихід буде різним при різних температурах. При низьких температурах, коли внесок безвипромінювальних переходів незначний, буде також незначним і вплив поля. Схожа ситуація буде при високих температурах, коли кількість безвипромінювальних переходів значно переважає кількість випромінювальних переходів. Фактично, електричне поле, впливаючи на параметри бар'єру, змінює співвідношення між випромінювальними та безвипромінювальними переходами, а загальна інтенсивність люмінесценції із збільшенням зовнішнього електричного поля зменшується.

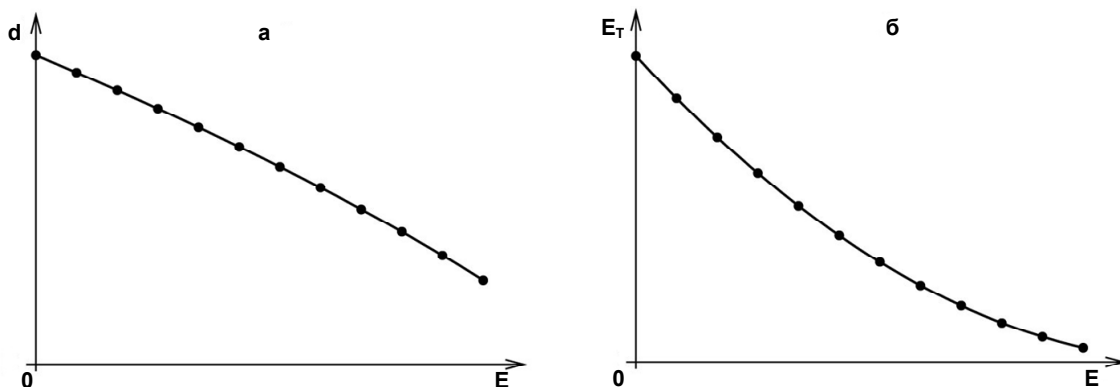


Рис. 4. Ширина (а) та висота бар'єру (б) в залежності від напруженості електричного поля

Висновки

Проведені експериментальні дослідження температурних залежностей спектрів та інтенсивності рентгенолюмінесценції монокристалічного ZnSe без поля і при наявності зовнішнього електричного поля. В обох випадках температурне згасання не можна задовільно описати формулою Мотта. Зовнішнє поле збільшує долю безвипромінювальних переходів за рахунок зменшення енергії температурного згасання люмінесценції. Характер температурного згасання світіння суттєво залежить від електричного поля в області температурного згасання. Електричне поле практично не впливає на рентгенолюмінесценцію за межами вказаної області. В рамках конфігураційної моделі центра світіння запропоновано модель впливу електричного поля на рентгенолюмінесценцію, в основі якої лежить індукована полем зміна форми (висоти та ширини) потенціального бар'єру для безвипромінювальних переходів.

1. Абакумов В.Н., Перель В.И., Ясевич И.Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. С.-Петербург, 1997.
2. Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе / Атрошенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинский Л.П. и др. – Киев, 1998.
3. Весна Г.В., Гуцуляк Х.В., Дегода В.Я., Кияк Б.Р., Манжара В.С., Проскура А.И. Рентгенопроводимость поликристаллического селенида цинка // Неорганич. матер. – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 178-180.
4. Волков Н.Г., Григорьев В.А., Ляпидевский В.К., Ободовский И.М., Рыльцов В.В. // Радиационная физика, 1967, т. 5, с. 79-101.
5. Гаверленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников: Справочник. – К., 1987.
6. Георгобиани А.Н., Шейнкман М.К. Физика соединений A^{VI} . – М, 1986.
7. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М., 1982.
8. Дегода В., Софієнко А. Вплив електричного поля на люмінесценцію селеніду цинку // Вісник КНУ: сер. фіз.-мат. науки. – 2009. – № 1. – С. 233-238.
9. Дегода В.Я. Температурне згасання люмінесценції // Вісник Київського університету, серія фіз.-мат. науки. – 2000. – Вип. 2. – С. 495-504; Вип. 3. – С. 438-448; Вип. 4. – С. 412-419.
10. Недеоголо Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. – Кишинев, 1984.
11. Шмелькин А.Б., Цэндин К.Д. Особенности электролюминесценции эрбия в неупорядоченных полупроводниках, обусловленные различием заряда локализованных состояний // ФТП. – 2007. – Т. 41, Вып. 7. – С. 821-825.
12. Kukk P., Palmre O., Mellikov E. The structure of recombination centres in activated ZnSe phosphors // Phys. St. Sol. (a). – 1982. – Vol. 70, N 35. – P.35-42.

Надійшла до редколегії 12.02.10

УДК 535.3

Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.,
Д. Манько, асп.

ОПТИЧНІ І ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ $Fe_{80}TM_{20}B_{15}$ (ПМ – ПЕРЕХІДНИЙ МЕТАЛ)

За оптичними характеристиками стрічок аморфних металевих сплавів $Fe_{80}TM_{20}B_{15}$ (ПМ – перехідний метал) в далекій інфрачервоній області спектра знайдено плазмові та релаксаційні частоти. Встановлено специфічний характер впливу наявності 3d-перехідних металів у стрічках сплавів на їх електронні характеристики в прифермієвській області енергій.

Plasma and relaxation frequencies of amorphous metallic alloys of $Fe_{80}TM_{20}B_{15}$ (TM – is transition metal) were computed using spectral characteristics in far infrared region. Peculiar character of 3d-transition metals influence on their electronic characteristics in near Fermi energy level was revealed.

Вступ

Аморфні металічні сплави (АМС) інтенсивно досліджуються завдяки їх термічним, електричним, механічним і магнітооптичним властивостям в багатьох галузях науки і техніки, наноелектроніці і біології. Однак, оптичні властивості аморфних сплавів в інфрачервоній ділянці спектру, що були виготовлені методом швидкого загартування з розплаву, ще недостатньо вивчені, про що красномовно свідчать малочисельні дані у літературі. Знання оптичних властивостей аморфних металевих сплавів в інфрачервоній (ІЧ) ділянці спектру надає можливість зрозуміти поведінку носіїв заряду та механізм міжзонних переходів. В низькочастотній області спектру вільні носії заряду є домінуючими при визначенні оптичних властивостей. Теорії, які могли б створити цілісну

картину поведінки фізичних властивостей АМС, зокрема теорія локалізованих електронів чи процесів s-d розсіяння, як і корекційні теорії щодо класичних рівнянь Больцмана на основі квантової фізики, знаходяться у процесі становлення. В той же час модель Друде-Зінера і співвідношення Крамерса-Кронінга успішно застосовуються багатьма дослідниками для вивчення фізичних властивостей стрічок АМС на основі заліза, однак оптичні характеристики стрічок АМС $Fe_{80}TM_{20}B_{15}$ (де ПМ – 3d перехідний метал) у далекій ІЧ ділянці спектру не знайдені авторами роботи в опублікованих джерелах. На основі отриманих спектральних залежностей показників заломлення n і поглинання k в ІЧ області спектра, де переважають внутрішньозонні збудження електронів, можна обчислити низку параметрів,

які характеризують колектив вільних електронів [7]. Для отримання параметрів електронів провідності можна використати результати теоретичних досліджень, які встановлюють взаємозв'язок оптичних та електронних параметрів. Дана робота присвячена вивченню оптичних і електронних властивостей в АМС $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$, де ТМ = V, Cr, Mn, Co, Ni на основі отриманих експериментальних даних, а саме: кривих дійсної $\epsilon_1(\hbar\omega)$ та уявної $\epsilon_2(\hbar\omega)$, ($\hbar\omega$ - енергія фотона) частин діелектричної проникності $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, з метою визначення плазмових ω_p і релаксаційних γ частот, пошуку закономірностей у зміні цих величин внаслідок заміни у стрічках аморфних металевих сплавів одного 3d-перехідного металу іншим, а також вивчення впливу такої заміни на електронну структуру аморфної системи в прифермієвській області енергетичного спектру густини станів електронів.

Методика експерименту, результати та їх обговорення.

Зразки АМС $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$ були отримані методом спінінгування з розплаву у вигляді стрічок шириною 10 мм і товщиною 20 мкм. Склад стрічок перевірявся за допомогою Оже-аналізу. Оптичні вимірювання проводились у відповідності зі схемою поляриметричного методу Бітті-Конна [3] шляхом установки поляризатора під кутом 45° . Спектральні компоненти падаючого випромінювання виділялися з використанням Фур'є-спектрометра IFS-55 (Bruker). Вимірювання проводилися в області спектра 0,01-0,6 еВ. Кут падіння світла на поверхню зразків був близьким до головного і складав $70-75^\circ$ та незначно варіювався із зміною складу зразків. Діаметр пучка падаючого випромінювання становив 3,5 мм.

На основі визначених в ході експерименту еліпсометричних параметрів, а саме: зсуву фаз Δ між р- і s-компонентами відбитого від поверхні зразка світла і азимуту відновленої лінійної поляризації Ψ у моделі напівнескінченного середовища знайдено оптичні сталі: показники заломлення n і поглинання k . Після цього розраховано дійсну ϵ_1 та уявну частину ϵ_2 діелектричної проникності $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ згідно з виразами

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2; \epsilon_2 = 2nk. \quad (1)$$

Обчисливши частотну залежність функції $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ в ІЧ області спектра, в першому наближенні оцінено величину плазмової ω_p і релаксаційної γ частот за допомогою співвідношень Друде-Зінера, які коректно описують поведінку оптичних характеристик таких АМС в області малих енергій фотонів [8]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \epsilon_2(\omega) = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \quad (2)$$

Виходячи з формул (2), оцінено кінетичні характеристики електронів провідності стрічок АМС: частоти ω_p і γ методом одночасної апроксимації експериментальних за розрахованими кривими $\epsilon_1(\hbar\omega)$ і $\epsilon_2(\hbar\omega)$. З іншого боку, плазмові і релаксаційні частоти досліджуваних зразків можна також знайти згідно із співвідношення (3) методом лінійної апроксимації функції $F_1(\omega^2)$, вираз для якої випливає із залежностей Друде-Зінера [8]:

$$F_1(\omega^2) = \frac{1}{1 - \epsilon_1} = \frac{\omega^2}{\omega_p^2} + \frac{\gamma^2}{\omega_p^2}. \quad (3)$$

Використовуючи співвідношення [4] між $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$ та перетворення, що описані у роботі [2], можна отримати для цих величин відповідні частотно-залежні вирази [5]:

$$\epsilon_1(\omega) \approx \frac{\omega_p^{2/3}}{\omega^{2/3} + \gamma^{2/3}}; \epsilon_2(\omega) \approx \frac{\gamma^{1/3}\omega_p^{2/3}}{(\omega^{2/3} + \gamma^{2/3})\omega^{1/3}} \quad (4)$$

Рівняння (4) подібні до тих відповідають моделі Друде при описі оптичних властивостей металів. Такий підхід використовується у випадку великих додатних значень $\epsilon_1(\omega)$ в аморфних металевих сплавах в далекій інфрачервоній ділянці спектру [1]. За допомогою співвідношень (4) оцінено величини ω_p і γ для стрічок АМС $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$. Результати усіх обчислень представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Розраховані плазмові ω_p і релаксаційні γ частоти стрічок аморфних металевих сплавів $\text{Fe}_{80}\text{TM}_{20}\text{B}_{15}$

Номер елемента у періодичній системі	ПМ, перехідний метал	$F_1(\omega)$		$\epsilon_1(\omega), \epsilon_2(\omega)$	
		$\hbar\omega_p, \text{eV}$	$\hbar\gamma, \text{eV}$	$\hbar\omega_p, \text{eV}$	$\hbar\gamma, \text{eV}$
23	V	4.55	0.43	3,0	0.3
24	Cr	4.23	0.25	2,4	0.17
25	Mn	3.60	0.20	1,8	0.11
26	Co	4.00	0.16	1,9	0.06
28	Ni	4.18	0.18	2,2	0.07

Для більш детального аналізу і розуміння процесів, що відбуваються при заміні одного 3d-перехідного металу іншим, були побудовані залежності отриманих у різних підходах величин $\hbar\omega_p$ і $\hbar\gamma$.

На рис. 1 представлені залежності дійсної $\epsilon_1(\omega)$, та уявної $\epsilon_2(\omega)$ частин діелектричної проникності в спектральному діапазоні 0,05-0,35 еВ. Найбільших від'ємних значень величина $\epsilon_1(\omega)$ набуває при наявності нікелю в сплаві. В цьому разі $\epsilon_1(\omega)$ має притаманну типовим металам поведінку. Далі при проходженні ряду 3d-перехідних металів від нікелю до ванадію має місце зменшення абсолютних значень величин дійсної частини

діелектричної проникності, тобто зменшується електропровідність зразків стрічок АМС. Найбільш цікавою в цьому випадку є поведінка діелектричної проникності, що відповідає сплаву із вмістом кобальту. Такий сплав має великі значення $\epsilon_1(\omega)$, що є характерним для напівпровідників, і в цьому випадку не застосовна теорія Друде-Зінера щодо опису оптичних властивостей матеріалів.

Для більш детального аналізу і розуміння процесів, що відбуваються при заміні одного 3d-перехідного металу іншим, були побудовані залежності отриманих у різних підходах величин $\hbar\omega_p$ і $\hbar\gamma$ від порядкового номера елемента ПМ у періодичній таблиці.

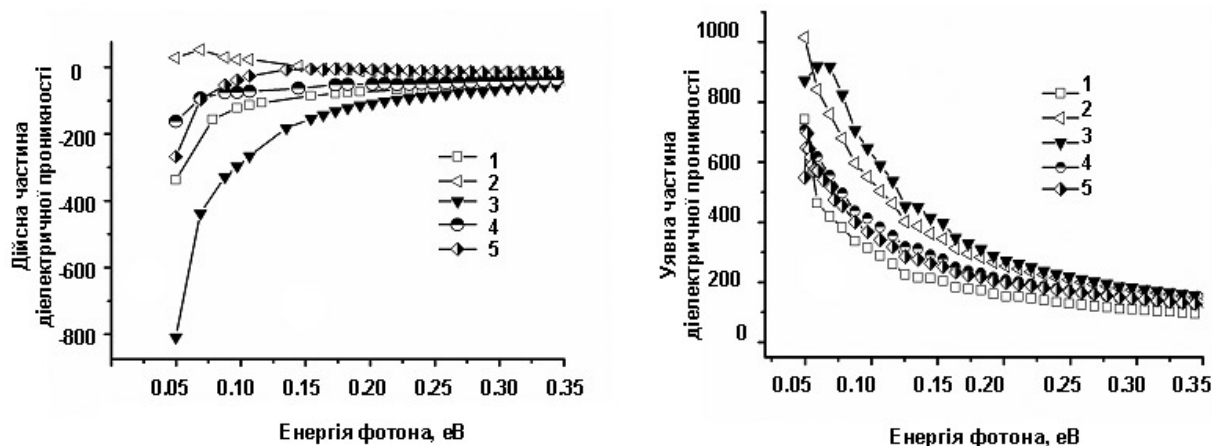


Рис. 1. Залежності дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності для АМС $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$ від енергії падаючого фотона при ПМ = 1) Co, 2) Cr 3) Ni, 4) V, 5) Mn

З наведених даних в (табл.1) і з експериментальних кривих (рис.1 і 2) видно, що значення величин $\hbar\omega_p$ і $\hbar\gamma$ хоча і відрізняються приблизно у два рази, але поведінка відповідних кривих є схожою. Максимальні значення спостерігаються у сплаві $\text{Fe}_{80}\text{V}_{15}\text{B}_{15}$ (порядковий номер цього ПМ $N=23$), при збільшенні значення N відбувається зменшення енергій, що відповідають величинам плазмової і релаксаційної частот, при досягненні $N=25$ (сплав $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$) криві набувають мінімального значення. Величини плазмових частот в крайніх точках при $N=23$ і $N=28$, що розраховані одним і тим же самим методом, мають приблизно однакові значення, але релаксаційні частоти при цьому відрізняються більш, ніж в два рази.

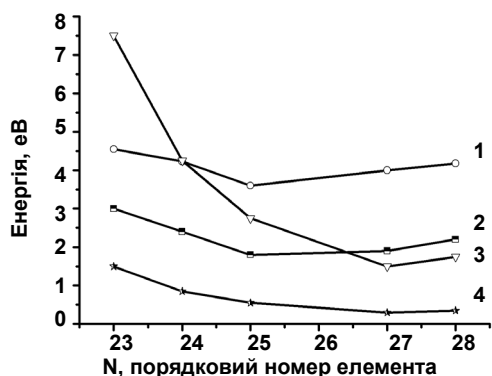


Рис. 2. Залежності величин $\hbar\omega_p$ і $5\hbar\gamma$

для АМС $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$ від порядкового номера (ПМ) в періодичній системі елементів:

- 1) величини $\hbar\omega_p$ отримані методом лінійної апроксимації функції $F_1(\omega^2)$, 2) величини $\hbar\omega_p$, отримані методом одночасної апроксимації $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$ відповідно до співвідношень Друде, 3) величини $5\hbar\gamma$ отримані методом лінійної апроксимації функції $F_1(\omega^2)$, 4) $5\hbar\gamma$ отримані методом одночасної апроксимації $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$ відповідно до співвідношень Друде

Виходячи з того, що величини плазмової і релаксаційної частот, отримані методом одночасної апроксимації залежностей ϵ_1 і ϵ_2 , є найменшими (табл.1) для сплаву $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$ в порівнянні з іншими зразками, можна зробити висновок про факт прояву ефекту у цій стрічці АМС

андерсівської локалізації електронів [7] з енергіями локалізації електронних поблизу рівня Фермі, що знаходиться в межах енергетичної щільності в спектрі густини станів $N(E)$ [8]. Значення величин ω_p і γ , що відносяться до стрічок АМС $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$, розраховані методом лінійної апроксимації функції $F_1(\omega^2)$, також вказують на наявність ефекту локалізації електронів з енергіями, близькими до енергії Фермі, та, навіть, попадання рівня Фермі E_F в межах головного максимуму кривої $N(E)$, пов'язано з 3d-станами заліза в сплаві. Фактично це означає, що рівень Фермі E_F знаходиться або в околі верхнього порога рухливості [7] (як у випадку ПМ = Cr), або нижнього (як у випадку ПМ=Mn). [1]

Не дивлячись на різницю величин ω_p і γ , розрахованих зазначеними методиками, тенденції в поведінці електронної підсистеми сплаву на основі перехідних металів 3d – ряду при їх послідовній заміні в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$ елементами з початку 3d-ряду (ванадій) на елементи з його середини (хром, марганець), або кінця (кобальт, нікель) залишаються незмінними, виявляючи факт андерсівської локалізації електронів з енергіями близькими за значеннями до енергії Фермі [1].

Висновки

1. При заміні заліза в сплаві $\text{Fe}_{80}\text{PM}_5\text{B}_{15}$ атомами перехідних елементів з початку 3d ряду відбувається зменшення величини плазмової частоти при використанні елементів ПМ із його середини (відповідає ПМ=Mn), а згодом подальше її збільшення при ПМ, що знаходяться в кінці такого ряду (ПМ=Co, Ni).

2. Якщо прийняти наявність верхнього порогу рухливості, то величини релаксаційних частот за умови включення в склад такого елементу ПМ на початку 3d ряду є максимальними, а при заміні заліза в сплаві 3d-атомами ПМ у відповідності до збільшення їх порядкового номеру у періодичній таблиці відбувається зменшення величин релаксаційних частот.

1. Belyi M.U., Poperenko L.V., Schaikovich I.A. Ellipsometric spectroscopy of valence states in amorphous metallic alloys // Thin solid films. – 1993. – Vol. 234 – P. 542-544. 2. Gradshteyn I.S., Ryzhik I.M., Jeffrey A., Zwillinger D. Table of Integrals, Series, and Products. – New York, 2006 3. Harland G. Tompkins, Eugene A. Irene Ellipsometry handbook. – New York, 2006. 4. Kittel C. Introduction to solid state physics. – 7th ed. – New York, 2007. 5. Kravets V.G., Petford-Long A.K., Portier X., Poperenko L.V., Kolesnik M. The optical and magneto-optical properties and magneto-resistance of amorphous CoFeNiSiB alloys // JMMM. – 2000. – № 217. – P. 129-138 6. Nakonechna O., Plyushchay I., Yeremenko G., Zakharenko M. The Peculiarities of the Electronic Structure of NiPdP Based Amorphous Alloys // Physics and chemistry of solid state. – 2005. – Vol. 6. – №1. – P.78-81. 7. Дис. на соискание уч. ст-ни д-ра физ.мат. наук. – К., 1992. 8. Покропивний В.В., Поперенко Л.В. Фізика наноструктур. – К., 2008

Надійшла до редколегії 14.02.10

Л. Стебленко, д-р фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
А. Курилюк, асп.,
С. Науменко, пров. інж.,
Ю. Кобзар, канд. фіз.-мат. наук, мол. наук. співроб.,
О. Даценко, канд. фіз.-мат. наук, наук. співроб.,
О. Кріт, асп.

ЗМІНА МІКРОМЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ ПРИ КОМБІНОВАНІЙ ДІЇ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ І СЛАБКОГО ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ

В роботі досліджується характер змін мікротвердості кристалів кремнію, спричинений як самостійною лазерною дією, так і комбінованою дією магнітної та лазерної обробок. Встановлено, що дія електромагнітних хвиль лазерного випромінювання викликає появу фотомеханічного ефекту (ефекту зміни мікротвердості). Встановлено також, що лазерне випромінювання можна використовувати в якості фактора управління характером релаксації магнітomeхaнічного ефекту (стимульованого дією слабкого магнітного поля ефекту зміни мікротвердості) в кристалах Si.

In work character of microhardness changes in silicon crystals caused both independent laser action, and the combined action of magnetic and laser processing was investigated. It is determined, that action of electromagnetic waves of laser radiation induces occurrence of photomechanical effect (effect of microhardness change). It is installed also, that it is possible to regulate the relaxation character of the magnetomechanical effect (effect of microhardness change stimulated by a weak magnetic field) in crystals Si by laser radiation.

Вступ

Хоча про різноманітні процеси розриву і утворення нових хімічних зв'язків при пластичному деформуванні твердих тіл було відомо давно, можливість впливу електронних спінів, локалізованих на дефектах структури, на мікромеханічні властивості кристалів до недавнього часу не приймали до уваги. Це обумовлено тим, що процеси в системі спінів дефектів довгий час розглядались як рівноважні, а тому вважалося, що вони спричиняють занадто малий внесок в пластичність у порівнянні з пружними та електростатичними взаємодіями в підсистемі структурних дефектів.

Між тим, роботи останнього двадцятиріччя піддали вказані погляди принциповому перегляду. Так, останнім часом встановлено, що дія слабких імпульсних та постійних магнітних полів на немагнітні напівпровідникові кристали, зокрема на кристали кремнію, приводить як до довгочасних немонотонних змін структури зазначених кристалів, так і до зміни їх структурно-залежних властивостей [1, 5, 6, 10, 11, 12].

В наших роботах [9, 13, 14, 15, 16] також було показано, що дія слабкого ($B = 0,17$ Тл) постійного МП на кристали кремнію призводить до помітних змін топології та рельєфу їх поверхні, суттєвих змін домішкового складу приповерхневих шарів і, тим самим, викликає зміну у величині мікротвердості у вказаних кристалах, яка класифікувалась нами як магнітomeхaнічний ефект (ММЕ). Як було нами встановлено в попередніх дослідженнях, ММЕ носить оборотний характер і з часом релаксує. Оскільки магнітна релаксація, як і інші релаксацийні процеси, істотно залежить від структури твердого тіла і наявності в ньому різноманітних дефектів, то можна було б припустити, що час магнітної релаксації можна змінювати деякими зовнішніми факторами, зокрема, технологічними обробками, які впливають на структурну якість матеріалів. В числі ефективних методів впливу на структурну досконалість і покращення структурно-залежних властивостей матеріалів доволі часто розглядають лазерні методи. Це пов'язано з тим, що динаміка фізичних процесів надзвичайно чутлива до режимів лазерного опромінення, і ця обставина обумовлює можливість розгляду параметрів лазерного випромінювання (ЛВ) як факторів управління структурою матеріалу.

Результат дії ЛВ на підсистему домішок істотно залежить від довжини хвилі випромінювання. В залежності від співвідношення ширини забороненої зони E_g і енергії кванта ЛВ $h\nu$ можлива трансформація властивостей

приповерхневих шарів або об'ємних властивостей напівпровідникових кристалів в зоні дії випромінювання. Лазерне випромінювання з $h\nu > E_g$ добре поглинається в поверхневому шарі, може приводити до перебудови системи домішок на порівняно невеликих глибинах. Випромінювання з $h\nu < E_g$ збуджує домішкову підсистему в усьому об'ємі кристалу і може приводити до її перебудови незалежно від глибини залягання домішки.

В зв'язку з вищезазначеним, нам видавалось доцільним з'ясувати можливість використання лазерного випромінювання в якості фактора управління величиною і характером релаксації магнітomeхaнічного ефекту. Конкретною метою роботи було виявити зміни мікротвердості в кристалах кремнію як при самостійній лазерній дії, так і при комбінованій дії магнітної та лазерної обробок.

Визначені метою роботи дослідження є актуальними, оскільки передбачають можливість створення способів модифікації структурних дефектів, альтернативних до традиційних способів, які використовуються у матеріалознавстві.

Методика досліджень

В роботі досліджувались кристали кремнію n-типу, які були вирощені за методом Чохральського і леговані фосфором до питомого опору $\rho = 4,5$ Ом·см. Відгук на лазерну дію та на комбіновану (лазерну і магнітну) дію слугувала мікротвердість, яка, як відомо, є безпосереднім індикатором зміни мікромеханічних характеристик матеріалу.

Дослідження, пов'язані з виявленням лазерного впливу на мікротвердість кремнію проводились з використанням ЛВ, яке мало різні параметри, зокрема, застосовувалось ЛВ видимої та ультрафіолетової (УФ) області спектру. Лазерне опромінення (ЛО) зразків Si в видимій області здійснювалось за допомогою стенда, створеного на основі промислової установки ЛГН-208Б (гелій-неоновий лазер). Дана лазерна установка працювала в режимі неперервної дії з довжиною хвилі випромінювання $\lambda_1 = 632,8$ нм, сумарна величина енергії, що потрапляла на зразок, складала $W_1 = 22,9$ Дж/см² (час опромінення $t_{\text{опр}} = 3$ хв), потужність лазера $P_1 = 1$ мВт.

Лазерна обробка зразків кремнію в ультрафіолетовій області спектру проводилась з залученням до експерименту імпульсного азотного лазера ІЛГІ-503. УФ ЛВ мало наступні параметри: $\lambda_2 = 337$ нм, густина енергії випромінювання $W_2 = 4,3$ Дж/см² (час опромінення $t_{\text{опр}} = 3$ хв), тривалість імпульсу $\tau = 10$ нс, частота імпульсів 100 Гц, потужність лазера $P_2 = 1,7$ мВт.

Після завершення ЛО зразків Si на приладі ПМТ-3 (мікротвердомірі) здійснювались виміри мікротвердості.

Навантаження на індентор мікротвердоміра дорівнювало $P = 30$ г, тривалість навантаження складала 10 с. Для підвищення точності і достовірності результатів на поверхню кремнію при кожному режимі навантаження наносилось не менше 10 відбитків мікротвердості. Величина мікротвердості розраховувалась за наступною формулою:

$$H = \frac{1854,4 \cdot P}{d^2},$$

де $P(\text{г})$ – навантаження на індентор, d – діаметр (діагональ) відбитка, 1854,4 – чисельний коефіцієнт, який визначається геометрією індентора.

Похибка у вимірюванні величини мікротвердості складала величину $\sim 4\%$. Виміри мікротвердості на зразках Si, які пройшли ЛО, порівнювались з вимірами мікротвердості на контрольних зразках Si, які не зазнали лазерного впливу, після чого обраховувалась відносна зміна мікротвердості.

Цікавим аспектом вивчення мікроемеханічних властивостей є виявлення взаємозв'язку між зміною цих влас-

тливостей і подвійним збудженням кристалів кремнію лазерним випромінюванням та магнітним полем (МП). Для цих досліджень залучалась магнітна обробка (МО) зразків Si, яка здійснювалась постійним магнітним полем з індукцією $B = 0,17$ Тл при $T = 300$ К протягом 7 діб.

Вивчення комбінованого впливу ЛО і МО проводилось на двох групах зразків Si. Зразки з першої групи піддавались лазерній дії перед початком МО і, таким чином, зазнавали подвійної обробки в такій послідовності "ЛО + МО". Зразки з другої групи зазнавали лазерного впливу після завершення МО і, відповідно, піддавались подвійній обробці у послідовності "МО + ЛО". Після завершення комбінованих обробок на зразках обох груп проводились виміри мікротвердості і розраховувалась відносна мікротвердість, як величина зміни мікротвердості по відношенню до контрольних зразків Si (тобто, зразків, які не піддавались ніяким обробкам).

Експериментальні результати та їх обговорення

Одержані в роботі експериментальні дані дозволили встановити ряд особливостей поведінки мікротвердості в кристалах кремнію, що пройшли попередню ЛО.

Було виявлено, що сама по собі дія ЛВ на кристали кремнію призводить до зменшення мікротвердості (рис. 1).

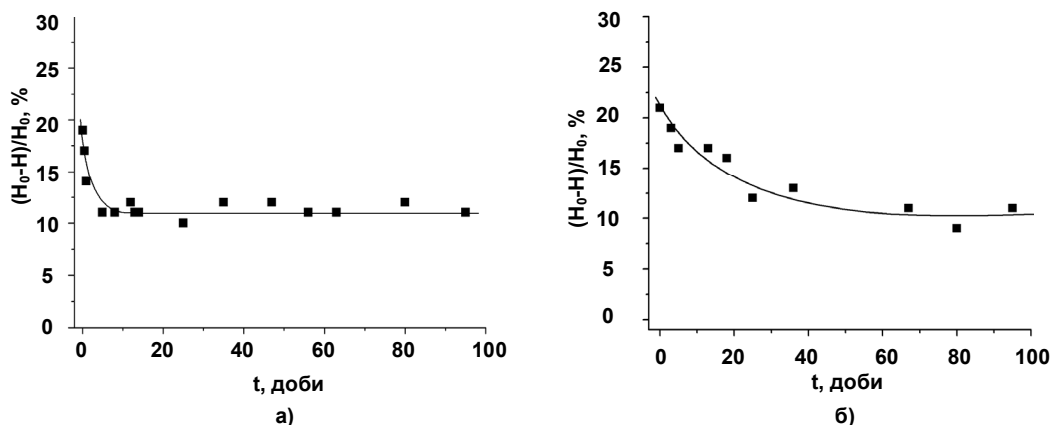


Рис. 1. Залежність відносної мікротвердості (величини фотомеханічного ефекту) кристалів Si від часу t , що пройшов після завершення лазерного опромінення. Параметри лазерної обробки:

а) $\lambda_1 = 632,8$ нм, $W_1 = 22,9$ Дж/см²; б) $\lambda_2 = 337$ нм, густина енергії $W_2 = 4,3$ Дж/см²:

H_0 – мікротвердість контрольних зразків кремнію; H – мікротвердість зразків кремнію після лазерної обробки

Явище зміни мікротвердості при дії на зразки Si електромагнітних хвиль, що випромінюються лазером, можна класифікувати як фотомеханічний ефект (ФМЕ). При цьому виявилось, що ФМЕ, зафіксований відразу після завершення ЛО, досягає значень $\sim 20\%$ і, практично, не залежить від параметрів ЛВ. Отже, при використанні в роботі густин енергій $W_1 = 22,9$ Дж/см², $W_2 = 4,3$ Дж/см² "початкова" величина ФМЕ виявилась, фактично, однаковою. Як видно з рис. 1 (а, б), протягом певного часу ($5 \div 30$ діб) ФМЕ релаксує, після чого процес релаксації призупиняється і спостерігається деякий залишковий фотомеханічний ефект (ЗФМЕ). Варто підкреслити, що ЛО зразків Si, яка здійснювалась із залученням різних типів лазерів приводила, практично, до ідентичної величини ЗФМЕ ($\sim 11\%$). При цьому ЗФМЕ зберігався сталим протягом тривалого часу (~ 100 діб). Як уже зазначалось, параметри ЛВ не позначались на величині ФМЕ. В той же час тип використаного в роботі ЛВ впливав на характер релаксації ФМЕ. Так, при впливі випромінювання гелій-неонового лазера на зразки Si спостерігається більш швидка релаксація ФМЕ (час релаксації складав величину $t_{\text{рел.}} \approx 5$ діб) в порівнянні з впливом УФ-лазера ($t_{\text{рел.}} \approx 30$ діб). Останнє призводить до того, що і ЗФМЕ в зразках Si у випадку дії

гелій-неонового лазера з'являється через ~ 5 діб, а у випадку УФ лазера через ~ 30 діб.

Розглянемо детальніше деякі з можливих механізмів, що лежать в основі виявлених фізичних явищ та ефектів. Перш за все зупинимось на пов'язаному з лазерною дією термічному механізмі. В роботі [7] досліджуються питання про просторову локалізацію дефектів, обумовлених лазерним опроміненням германію (з потужністю ЛО до 10 МВт/см²). На думку авторів [7], при тепловому характері генерації дефектів слід було б очікувати, що область локалізації дефектів лазерної обробки (ДЛО) буде співрозмірна по ширині з областю поглинання. Як видно з роботи [7], глибина поглинання лазера складає ~ 1000 нм, а дефектоутворення при ЛО відбувається в істотно більш вузькому шарі $\sim 20 \div 60$ нм. Отримані в [7] результати свідчать про нетермічний, допороговий механізм дефектоутворення. Автори [7] роблять висновок про те, що генерація дефектів при ЛО з потужністю (10 МВт/см²) пов'язана не з термічною дією ЛВ, а з електронно-ковинним збудженням центрів захоплення та безвипромінювальною рекомбінацією носіїв заряду. Таке збудження може призвести як до зміни властивостей існуючих дефектів, так і до виникнення нових центрів. Необхідною умовою такого "допорогового" механізму дефектоутво-

рення є наявність напружених, деформованих атомних зв'язків, які є потенційними місцями утворення глибоких дефектів (що фіксується в експериментах [7]). Очевидно, що концентрація вказаних зв'язків максимальна поблизу поверхні кристалу. Це і пояснює одержану в [7] істотну різницю областей дефектоутворення ($20 \div 60$ нм) і поглинання ЛВ (1000 нм). Базуючись на висновках, зроблених авторами роботи [7], можна припустити, що при потужностях ЛВ, які були застосовані в нашій роботі ($P_1 = 1$ мВт, $P_2 = 1,7$ мВт), термічний вплив на виявлені в роботі особливості поведінки мікротвердості виключається. Фізична природа встановленого нами ФМЕ може бути пов'язана з різними механізмами, найбільш імовірним поміж яких, на наш погляд, є механізм, пов'язаний з появою в результаті дії ЛВ так званих антизв'язуючих квазічастинок (АКЧ) [3, 4]. Автори робіт [3, 4] вводять поняття антизв'язуючих квазічастинок і залучають це поняття до пояснення ФМЕ, що спостерігається в освітлених зразках кремнію. Автори зазначених робіт базуються в своїх поясненнях на наступних міркуваннях. В напівпровідниках валентна зона складається зі зв'язуючих орбіталей, а зона провідності – з антизв'язуючих орбіталей. Вільні електрони, які належать антизв'язуючим зонам, і вільні дірки, які належать зв'язуючим зонам, утворюють так звані АКЧ.

Згідно з [3, 4], освітленням збуджуються носії (електрони і дірки) і, відповідно, кожен електрон або дірка, які утворюються в результаті міжзонних переходів, послаблює зв'язок між атомами на величину різниці енергії між E_0 і відповідним краєм зони (де E_0 – енергія, яка відповідає енергетичному рівню невзаємодіючих атомів, тому величина цього ослаблення буде рівна $E_g(T)/2$, де $E_g(T)$ – значення ширини забороненої зони напівпровідника). Виходячи з цього у власному напівпровіднику при даній температурі зменшення питомої енергії хімічних зв'язків кристалів буде

$$\Delta E \equiv \Delta E_{in} = (n_i + p_i) E_g(T)/2,$$

де n_i , p_i – концентрація рівноважних електронів і дірок.

В напівпровідниках, які містять мілкі домішкові центри, при кімнатній температурі додатково присутні АКЧ, утворені за рахунок іонізації домішкових атомів, і як показано авторами [3, 4], ці АКЧ також викликають зменшення мікротвердості монокристалічного кремнію. Таким чином, згідно з описаним механізмом, за зменшення мікротвердості в напівпровідниках при їх освітленні відповідальні вільні носії струму (антизв'язуючі квазічастинки), які утворюються у відповідних енергетичних зонах. В зв'язку з тим, що до теперішнього часу немає строго кількісного опису залежності величини мікротвердості від енергії хімічних зв'язків між атомами, можна говорити про якісне порівняння, тобто, про кореляцію зміни цих величин в залежності від умов експерименту.

Базуючись на механізмі впливу АКЧ [3, 4] можна припустити, що в наших експериментальних умовах освітлення лазером призводить до послаблення хімічних зв'язків і, як наслідок, до фотостимульованого розпаду комплексів точкових дефектів (КТД). Це припущення дає можливість без особливих протиріч пояснити ФМЕ. Дійсно, продукти розпаду КТД є більш слабкими стопорами для дислокацій, які утворюють своєрідний "дислокаційний каркас" під індентором. В зв'язку з цим перебудова під дією освітлення лазером "дислокаційного каркасу" протікає легше, ніж в темноті (за відсутності освітлення), тобто, розпад частини стопорів на більш мілкі призводить до полегшеного ковзання дислокацій при механічному навантаженні кристалів, і як наслідок, призводить до зменшення мікротвердості.

Отже, що стосується фізичної природи ФМЕ (який оцінюється як різниця між темновим і світловим значен-

ням мікротвердості), то її, згідно з розвинутими в літературі уявленнями, можна пояснити наступним чином: за зменшення мікротвердості при освітленні (в нашому випадку лазером) відповідальні фотогенеровані АКЧ.

Як уже зазначалось, при дії ЛВ на кристали кремнію через певний час спостерігалась деяка релаксація мікротвердості – механічної характеристики, яка була предметом безпосереднього дослідження в роботі, і мала місце поява деяких залишкових ефектів. Поява залишкових ефектів може бути пов'язана з наступною обставиною. Обумовлений електронним збудженням кристалів кремнію механізм "АКЧ" запускає в дію процес розпаду комплексів точкових дефектів на окремі домішкові атоми, що приводить, як уже зазначалось, до зменшення мікротвердості. В той же час, поступова релаксація ФМЕ, яка спостерігалась нами експериментально, дозволяє припустити, що підсистема структурних дефектів в результаті електронного лазерного збудження виявляється метастабільною. В метастабільній структурі цілком імовірним є протікання дифузійних процесів та твердотільних реакцій між утвореними при дисоціації дефектами і домішками [8, 17]. Проходження міждефектних реакцій в збуджених ЛВ кристалах кремнію завершуються утворенням " нової " дефектно-домішкової структури. Трансформація структурної підсистеми, яка відразу після завершення ЛО була метастабільною, в стабільну систему з "новими" стабільними комплексами точкових дефектів і спричинює появу ЗФМЕ.

На нашу думку, відмінність у часі релаксації ФМЕ, яка спостерігалась нами експериментально при дії гелій-неонового і азотного лазера, може бути обумовлена, перш за все, зменшенням глибини проникнення ЛВ в об'єм кристалів кремнію при переході з видимої області спектру в УФ-діапазон через істотне збільшення коефіцієнта поглинання світла цим матеріалом. Так, згідно [2], коефіцієнт поглинання кремнію на довжині хвилі, яка відповідає випромінюванню гелій-неонового лазера ($\lambda_1 = 632,8$ нм), складає величину порядку $\alpha_1 = 10^3$ см⁻¹, а на довжині хвилі азотного лазера ($\lambda_2 = 337$ нм) – величину порядку $\alpha_2 = 10^6$ см⁻¹. В першому випадку глибина проникнення d_1 (яка умовно визначається як віддаль, на якій інтенсивність випромінювання, що входить в кристал, зменшується в e раз) буде рівна (у відповідності з законом Бургера [18] $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha d)$, де I_0 – інтенсивність випромінювання на віддалі d від поверхні) $d_1 = 1/\alpha_1 \approx 10$ мкм. В той же час у випадку УФ випромінювання глибина проникнення випромінювання складає величину $d_2 = 1/\alpha_2 \approx 10$ нм. Очевидно, що у випадку опромінення кристалів Si видимим світлом лазера збудження буде проходити більш ефективно (густина збудження більша), ніж у випадку УФ ЛВ (міграція енергії шляхом дифузії генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду з тонкої приповерхневої області). Внаслідок цього при дії ЛВ у видимому діапазоні відбувається обумовлене утворенням АКЧ послаблення і розпад хімічних зв'язків в комплексах точкових дефектів (КТД) у більш протяжних приповерхневих шарах, в порівнянні з дією ЛВ в ультрафіолетовому діапазоні. Це призводить до того, що при дії гелій-неонового лазера міждефектні твердотільні реакції між утвореними в результаті дисоціації КТД протікають більш інтенсивно (тобто зачіпають не лише приповерхневі, але й об'ємні шари Si). Останнє і спричинює більш ранню появу ЗФМЕ при використанні видимого діапазону ЛВ.

Розглянемо тепер ефект, викликаний комбінованою обробкою ЛВ і МО. Експериментальні результати, пов'язані з застосуванням зазначених обробок, представлені на рис.2.

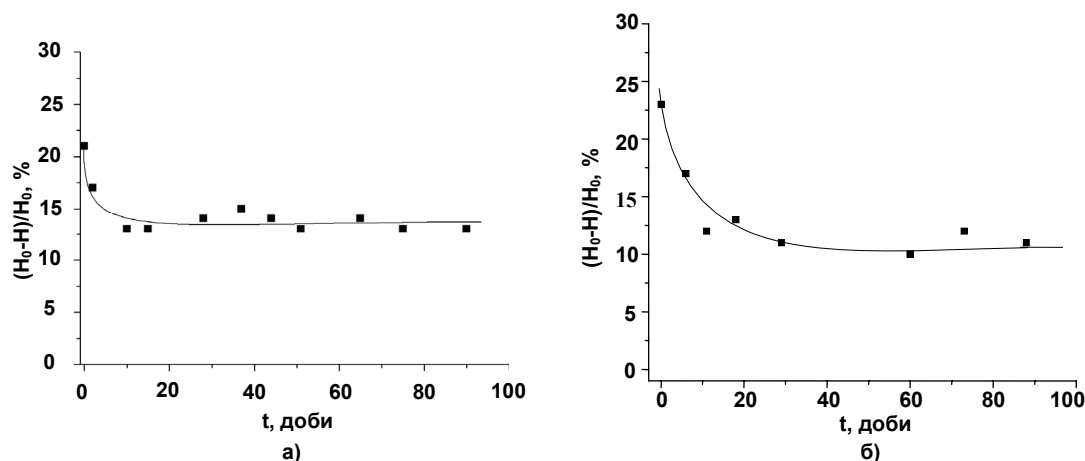


Рис. 2. Залежність відносної мікротвердості від часу, що пройшов після завершення комбінованої обробки "ЛО + МО".
 Параметри ЛО: $\lambda_1 = 632,8$ нм, густина енергії $W_1 = 22,9$ Дж/см² (а); $\lambda_2 = 337$ нм, $W_2 = 4,3$ Дж/см² (б).
 Умови МО: індукція постійного магнітного поля $B = 0,17$ Тл, час МО $t_{MO} = 7$ діб

Аналіз одержаних в даній роботі результатів дозволяє зробити наступні висновки. По-перше, порівняння рис.1 та рис. 2 свідчить про те, що подвійна обробка "ЛО + МО" викликає такий же за величиною ефект зміни мікротвердості, який спричинюється самою лише ЛО. Комбінована обробка, в якій лазерна дія передуює дії МП, приводить, фактично, до появи ФМЕ, такого ж по величині і по характеру релаксації, як і при впливі однієї лише ЛО. З'ясуємо тепер, яка роль в комбінованій обробці "ЛО + МО" належить МО.

Для спрощення і полегшення аналізу одержаних в даній роботі результатів приведемо одержану нами раніше [9, 13] залежність магніто механічного ефекту (ефекту зміни мікротвердості в результаті дії магнітного поля) від часу, що пройшов після завершення магнітної обробки (рис. 3). Як видно з рис. 3, величина ММЕ складає величину $\sim 23\%$ і релаксує до нуля через 5 годин.

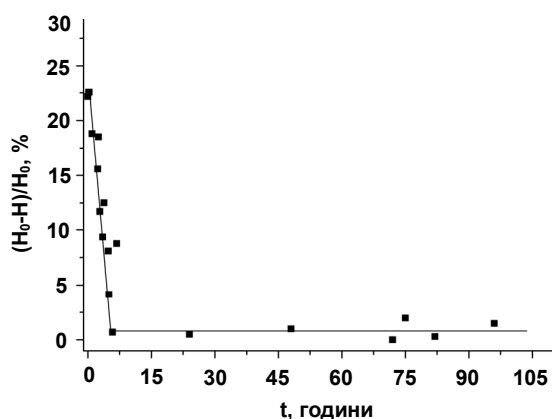


Рис. 3. Зміна стимульованої магнітною дією відносної мікротвердості (ММЕ) від часу, що пройшов після завершення магнітної обробки. Індукція постійного магнітного поля $B = 0,17$ Тл, час МО $t_{MO} = 7$ діб

Порівняння результатів, представлених на рис. 3, з результатами, одержаними в даній роботі (рис. 1, 2), вказує на те, що лазерна обробка, яка проводиться перед магнітною обробкою, домінує над впливом магнітного поля і, по-суті, нівелює (гасить) обумовлений магнітною обробкою ММЕ. Слід зазначити, що аналогічні ефекти виникають і у тому випадку, коли комбінування обробок проводилось у зворотній послідовності, тобто, спочатку здійснювалась МО, а потім ЛО. Дійсно, ЛО, проведе-

на після МО, приводила до залежностей, повністю аналогічних до тих, що були зафіксовані у групі зразків Si, які зазнали ЛО перед МО (рис. 2). Було встановлено, що ефект зміни мікротвердості в зразках Si, які попередньо зазнали магнітної дії, а потім дії ЛВ, також релаксує до значень фотомеханічного ефекту, тобто релаксує до величини ефекту, викликаного однією лише ЛО.

Отже, при наявності комбінації двох використаних в роботі обробок (ЛО і МО) завжди домінувала лише ЛО, яка викликала появу ФМЕ. В чому причина зазначеного домінування ЛО? Зупинимось на цьому питанні трохи детальніше. Те, що МП ніяк себе не проявляло при комбінуванні ЛО і МО (зокрема, була відсутня характерна для магнітної дії швидка релаксація відносної мікротвердості) може означати, що ЛО приводила до втрати кристалами кремнію, що містять комплекси точкових дефектів, чутливості до дії МП, тобто, до магнітного впливу. Під втратою кластерних структурних дефектів чутливості до магнітного впливу ми розуміємо наступне. Аналіз одержаних результатів дозволяє заключити, що зміни, які викликаються світлом лазера в підсистемі дефектів, аналогічні тим, які можуть бути стимульовані в кристалах Si експозицією в МП. Це дозволяє припустити, що ЛВ і МП чинять вплив на одні і ті ж комплекси точкових дефектів. Згідно з одержаними нами раніше результатами [9, 13, 14], вплив слабого (≤ 1 Тл) МП на кристали кремнію зводиться до наступного. МП стимулює спінзалежні інтеркомбінаційні переходи (ІКП) в комплексах точкових дефектів (Si-O, Si-P, Si-OH, Si-H і т.п.). Наслідком ІКП є послаблення і розпад хімічних зв'язків, головним чином, в кисневомістких КТД (зокрема, в SiO_x-преципітатах). Отже, в результаті використаних в даній роботі зовнішніх впливів хімічні зв'язки в КТД ослаблюються. При цьому під дією лазера хімічні зв'язки послаблюються за рахунок утворення АКЧ (електронів і дірок), а при дії МП – за рахунок інтеркомбінаційних переходів, тобто, за рахунок спінової конверсії. Наслідком ослаблення хімічних зв'язків в КТД є їхній розпад. У випадку комбінованої дії "ЛО+МО", МО позбавлена "об'єктів" впливу – КТД, бо КТД розпались під час ЛО, яка передувала МО. Аналогічно, у випадку комбінованої дії типу "МО+ЛО", в результаті проведення попередньої МО КТД руйнуються. Тому наступна після МО ЛО також позбавлена "об'єктів впливу" (КТД). Проте, в даному випадку дія ЛО все ж таки спричинює певний внесок в залежність відносної мікротвердості від часу, що пройшов після подвійної обробки. Цей вплив проявляється в наступному. Нагадаємо, що змінена в

результаті МО величина мікротвердості релаксувала дуже швидко (через 5 годин) до вихідного значення H (рис. 3). Швидка релаксація ММЕ (рис. 3) свідчить про те, що утворені в результаті магнітної дії "нові" КТД типу $O-V$ або $Si_xO_yV_z$, які одержали в літературі [11] назву А-подібних дефектів, є нестійкими і з часом розпадаються як метастабільні утворення. В той же час, додаткова ЛО, яка проводилась після МО, призводила до того, що швидка релаксація ММЕ змінювалась на плавну релаксацію, яка тривала протягом $5 \div 30$ діб. Після цього релаксація припинялась і мав місце залишковий ефект зміни мікротвердості. Ймовірно, причиною пролонгації ефекту зміни мікротвердості є саме лазерний вплив, який, як уже зазначалось, зводиться не лише до дисоціації КТД, але і посилює дифузійні процеси в кристалі [8, 17]. В результаті цих дифузійних процесів в кристалі кремнію протікають міждефектні реакції. В ході стимульованих МО міждефектних реакцій метастабільні А-подібні дефекти, утворені при МО, зв'язуються з іншими структурними і домішковими дефектами (наприклад, з вакансіями, киснем, групою OH). Саме вказані міждефектні реакції і трансформують в метастабільні КТД (існування яких призводило до швидкої (5 годин) релаксації ММЕ), в стабільні КТД. Поява стабільних в кристалах Si і пролонгує викликаний магнітним впливом ефект зміни мікротвердості.

І на завершення слід зазначити наступне. Якщо в ММЕ головну роль відіграють домішкові центри та їх комплекси, то дія ЛВ може полягати в ініціюванні переходів електронів з власних центрів на ті, які приймають участь у ММЕ. Таким чином, управління розподілом електронів по різних рівнях в забороненій зоні кристалу за допомогою електромагнітних хвиль, дозволяє керувати ММЕ в кристалах кремнію. Отже, необхідно враховувати особливості електронної структури центрів та їх комплексів для пояснення ММЕ. Хоча описані досліді і не доводять вирішального значення спінів електронів, локалізованих на дефектах структури, все ж вони є ознакою електронної природи ММЕ.

З іншого боку, як встановлено в наших дослідженнях, динаміка фізичних процесів, зокрема процесів структурної релаксації, надзвичайно чутлива до режимів лазерного опромінення і ця обставина обумовлює можливість розгляду параметрів лазерного випромінювання як факторів управління.

Висновки та одержані результати

Проведені на кристалах кремнію експерименти, в яких досліджувався як самостійний вплив ЛВ, так і комбінована дія ЛВ та МП на мікромеханічні властивості дозволило встановити наступні закономірності.

1. Встановлено, що лазерна обробка кристалів кремнію приводить до появи фотомеханічного ефекту,

який проявляється у зниженні мікротвердості кристалів кремнію.

2. В роботі досліджено особливості зміни фотомеханічного ефекту з часом і виявлено залишковий фотомеханічний ефект.

3. Встановлено, що як комбінована дія лазерного випромінювання і магнітного поля, так і самостійна дія лазерного випромінювання викликає однакові зміни мікротвердості в кристалах кремнію.

4. В роботі пропонується можливий фізичний механізм, який пояснює природу виявлених ефектів на основі уявлень про вплив лазерного випромінювання та слабого магнітного поля на підсистему структурних дефектів та їх комплексів.

1. Бузыкин В.Н., Дацко О.И., Постников С.Н. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем // Электронная обработка материалов. – Кишинев: Институт прикладной физики АН Республики Молдова, 1993. – № 2. – С.16-19.
2. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. и др. Оптические свойства полупроводников: Справочник. – К., 1987.
3. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Кутивадзе Н.Г. Исследование физической природы фотомеханического эффекта // ФТП. – 2001. – Т.35, В. 1. – С.70-74.
4. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д. Влияние мелких примесей на температурную зависимость микротвердости и фотомеханического эффекта в полупроводниках // ФТП. – 2002. – Т.36, В.10. – С.1191-1193.
5. Головин Ю.И. Магнитоластичность твердых тел // ФТТ. – 2004. – Т.46, В.5. – С.769-803.
6. Данилюк А.Л., Нарейко А.И. Колебательная релаксация поверхностной проводимости кремния после воздействия слабого магнитного поля // Поверхность. – 1996. – №9. – С.27-33.
7. Кашкаров П.К., Петров А.В. О локализации и термической устойчивости дефектов, обусловленных лазерным облучением германия // ФТП. – 1985. – Т.19, В.2. – С.234-236.
8. Ковалюк Б.П., Никуфоров Ю.Н., Янушкевич В.А. Диффузионные процессы в структурах с p - n переходом при действии лазерных ударных волн // Физика и химия обработки материалов. – 1993. – №4. – С.14-17.
9. Кольченко Ю.Л. Магнитоинженерный эффект в кристаллах кремния: Дис. канд.физ.-мат.наук. – К., 2006.
10. Кукушкин Н.В., Постников С.Н., Терман Ю.А. и др. Изменение упругонапряженного состояния структур $Si-SiO_2$ под воздействием импульсного магнитного поля // ЖТФ. – 1985. – Т. 55, Вып. 10. – С. 2083 – 2084.
11. Левин М. Н., Зон Б. А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы $Cz-Si$ // ЖЭТФ. – 1997. – Т.111, №4. – С.1373-1397.
12. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцов О.А. и др. Активация поверхности полупроводников воздействием импульсного магнитного поля // ЖТФ. – 2003. – Т.73, В.10 – С.85 – 87.
13. Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния // ФТП. – 2008. – Т.42, В.9. – С.1061-1064.
14. Макара В.А., Васильев М.О., Стебленко Л.П. и др. Влияние магнитной обработки на микротвердость та структуру приповерхневих шарів кристалів кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – (подано до друку).
15. Makara V.A., Steblenko L.P., Kolchenko Yu.L. et al. Magnetic-field-induced modification of properties of silicon lattice defects // Solid State Phenomena. – Vols.108-109 (December 2005). – P.339-344.
16. Макара В.А., Стебленко Л.П., Кордубан А.М. и др. Изменение топологии поверхности и дефектно-примесного состояния монокристаллического кремния под влиянием слабого постоянного магнитного поля // II международная научная конференция "Материалы и структуры современной электроники". – Минск, Беларусь, 5-6 октября 2006 года. – С.189-192.
17. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. Лазерное управление процессами в твердом теле // УФН. – 1996. – Т.166, №1. – С.3-32.
18. Сивухин Д.В. Оптика. – М., 1985.

Надійшла до редколегії 10.09.08

УДК 534.286-8

А. Хлопов, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РІДКИХ ФТОРЗАМІЩЕНИХ ФЕНІЛМЕТИЛСУЛЬФОНУ

На основі експериментальних даних встановлено, що заміна атома водню атомом фтору у метильному радикалі фторзаміщених фенілметилсульфону приводить до зростання густини рідини і зменшення швидкості поширення звуку, модуля пружності і енергії міжмолекулярної взаємодії.

Comparison of experimental data allows to make a conclusion that the replacement of hydrogen atom by the fluorine atom in methyl group of liquid fluorine-substituted phenylmethylsulfone contributes to the increase of density and diminishing of speed of sound, module of resiliency and energy of intermolecular co-operation.

Прискорення науково-технічного прогресу ставить перед дослідниками задачу синтезу нових речовин, отримання і використання матеріалів з якісно новими

властивостями. Останніми роками спостерігається інтенсивний розвиток хімії і фізики фторорганічних сполук. Наразі розроблені нові методи синтезу фтороргані-

чних сполук у чистому вигляді, що дозволяє більш детально дослідити їх фізичні властивості [1].

Робота присвячена вимірюванню густини (ρ) і швидкості поширення ультразвуку (c) в інтервалі температур 293-363 К у фторзаміщених фенілметилсульфону – фенілдіфторметилсульфоні ($C_6H_5SO_2CHF_2$) та фенілтрифторметилсульфоні ($C_6H_5SO_2CF_3$), які використовуються у якості проміжних продуктів для синтезу барвників та пестицидів. Густина вимірювали пікнометричним методом з похибкою 0,05%, швидкість поширення звуку досліджена імпульсно-фазовим методом на частоті 15 МГц з похибкою 0,1%.

Хімічні та деякі фізичні властивості арілтрифторметилсульфонів вивчені головним чином Л.М. Ягупольським зі співробітниками [1]. Відмітимо, що електронно-акцепторний вплив замісників другого роду SO_2CHF_2 – і SO_2CF_3 –груп характеризується величинами їх σ_n -констант, які значно перевищують значення константи нітрогрупи (відповідно – 1,04, 0,87 і 0,77). Внесення їх у бензольне кільце не тільки полегшує делокалізацію аніонного заряду – пари електронів, але й ефективно стабілізує вільний радикал. Результати цих досліджень дали поштовх до широкого вивчення хімії і фізики сполук, що містять трифторметилсульфонільну групу [1].

Виходячи з уявлень, викладених в [2], можна припустити, що рідкі фторзаміщені фенілметилсульфони представляють собою слабоасоційовані рідини. Асоціація молекул у них може бути обумовлена слабкими зв'язками типу $C-H...C$, $C-H...F$, $C-F...C$. При утворенні слабких зв'язків типу $C-H...F$, $C-F...F$ між молекулами фторзаміщених фенілметилсульфонів відбувається перерозподіл електронної густини, тому коливання молекул в асоціатах повинні супроводжуватись незначними змінами їх дипольних моментів.

Аналіз експериментальних даних дозволяє прослідкувати у досліджених об'єктах закономірності, властиві багатьом органічним рідинам. Політерми густини в досліджуваних рідинах з подібною молекулярною структурою і різною молекулярною масою розташовуються у строгій послідовності в порядку зростання молекулярної маси і зменшення температури кипіння. Залежність $\rho = f(T)$ носить лінійний спадний характер у даному температурному інтервалі. Розміщення політерм швидкості поширення звуку по групах структурно-подібних рідин підпорядковується певній закономірності: політерми розташовуються тим вище, чим менша молекулярна маса і молекулярний об'єм рідини. Порівняльний аналіз теплофізичних властивостей ароматичних органічних рідин та їх галогенопохідних свідчать про те, що

заміна атомів водню атомами фтору приводить до зменшення температурного коефіцієнта швидкості звуку, зміна якого тим більша, чим більша маса галогена.

Таке зменшення швидкості звуку можна пояснити на основі робіт Гіршфельдера, Кертиса, Берда [3] та Рабіновича І.Б. [4], які використали рівняння стану Ейрінга і отримали вираз для швидкості звуку:

$$c^2 = \frac{dRT\gamma}{3M} \left(\frac{V}{V_f} \right)^{\frac{1}{3}} \left[d \left(\frac{V}{V_f} \right)^{\frac{1}{3}} - 4 \right],$$

де d – множник, який визначає тип упаковки молекул, R – газова стала, T – температура, $\gamma = C_p / C_v$ – відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі, V – мольний об'єм, V_f – вільний об'єм, M – молекулярна маса.

Залежність швидкості поширення звуку від молекулярної маси можна описати рівнянням

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 c^2 M}{\gamma},$$

де $\gamma = C_p / C_v$ – відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі, α – коефіцієнт термічного розширення, M – молекулярна маса, T – температура, c – швидкість поширення звуку. Це показано в роботі Рабіновича І.Б. [4], де величина теплоємності залежить від молекулярної маси, адже заміна атомів водню атомами фтору приводить до збільшення теплоємності.

Згідно отриманих даних розраховані низькочастотні модулі пружності за формулою $K_0 = \rho c^2$. Результати вимірювань і розрахунки подані у таблиці 1. У роботі [5] показано, що модуль пружності залежить від міжмолекулярної взаємодії: чим більше модуль пружності, тим більша енергія міжмолекулярної взаємодії. Отже, заміна групи CHF_2 на групу CF_3 призводить до зменшення енергії міжмолекулярної взаємодії у рідких фторзаміщених фенілметилсульфонах. Зменшення енергії міжмолекулярної взаємодії можна пояснити збільшенням енергії реактивної взаємодії в фенілтрифторметилсульфоні. Із досліджень у [2] випливає, що під впливом реактивної взаємодії енергія міжмолекулярної взаємодії, а отже і модуль пружності зменшується. Енергія реактивної взаємодії в основному визначається величиною дипольного моменту μ і статичною діелектричною проникністю ϵ_s .

Таблиця 1

T, K	ρ , кг·м ⁻³	c , м·с ⁻¹	$K_0 \cdot 10^{-7}$, Н·м ⁻²	ρ , кг·м ⁻³	c , м·с ⁻¹	$K_0 \cdot 10^{-7}$, Н·м ⁻²
	Фенілдіфторметилсульфон C ₆ H ₅ SO ₂ CHF ₂ $M = 192,1843 \cdot 10^{-3}$ кг/моль			Фенілтрифторметилсульфон C ₆ H ₅ SO ₂ CF ₃ $M = 210,1748 \cdot 10^{-3}$ кг/моль		
293	1397,7	1322	244,3	1415,6	1098	170,7
303	1386,8	1294	232,2	1402,6	1070	160,6
313	1375,8	1263	219,5	1389,6	1042	150,9
323	1364,9	1233	207,5	1376,7	1016	142,1
333	1353,9	1203	195,9	1363,7	988	133,1
343	1342,9	1174	185,1	1350,7	961	124,7
353	1331,3	1144	174,2	1337,8	934	116,7
363	1320,0	1104	160,9	1324,3	906	108,7

Як показано в роботах [6, 7], залежність модуля пружності можна описати в рамках теорії Хіраї та Ейрінга рівнянням:

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right),$$

де $\gamma = C_p / C_v$ – відношення теплоємності при сталому тиску до теплоємності при сталому об'ємі, R – універсальна газова стала, V_μ – мольний об'єм, ΔG , ΔH , ΔS – зміна вільної енергії, ентальпії та ентропії, обумовлене змінами у структурі та динаміці внутрішнього руху, викликане виникненням вільного об'єму. Вільний об'єм рідини визначається як сукупність мікропустот, які з'являються внаслідок теплового руху [8].

Таким чином, аналіз експериментально отриманих даних густини та швидкості поширення ультразвуку, а також розрахованих значень модуля пружності для фенілдіфторметилсульфону та фенілтрифторметилсульфону дозволяє зробити висновок, що заміна атому водню на атом фтору в метильному радикалі приводить до зростання густини, зменшення швидкості поширення

звуку і модуля пружності, а отже й енергії міжмолекулярної взаємодії.

1. Якупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. – К., 1988.
2. Шапаров М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М., 1985.
3. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная физика газов и жидкостей. – М., 1961.
4. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. – М., 1968.
5. Голик А.З. О связи сжимаемости и сдвиговой вязкости со структурой вещества в жидком состоянии // УФЖ. – 1962. – Т.7. – №8. – С. 806-812.
6. Сперкач В.С., Руденко А.П., Заливчий В.Н. О температурной зависимости модуля упругости и его связь с теплотой парообразования в жидких олефинах // Применение ультразвука к исследованию веществ. – М.: Всесоюз. заочный машиностроительный ин-т, 1982. – №33. – С. 15-19.
7. Бурмистров А.Н., Руденко А.П., Сперкач В.С., Якупольский Л.М. Исследование равновесных свойств некоторых фторорганических соединений // Теплофизика высоких температур. – 1997. – Т. 35. – №3. – С. 498-500.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л, 1982.

Надійшла до редколегії 25.12.09

УДК 538.951-405

І. Прищенко, студ.,
В. Макара, член-кор. НАНУ, проф.,
М. Мельниченко, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співроб.,
В. Андрущенко, пров. інж.

ЗАСТОСУВАННЯ СКАНУЮЧОГО ТУННЕЛЬНОГО МІКРОСКОПА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ І МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ

Розглянуто можливості і фізику наноіндентування, скануючої тунельної і атомно-силової мікроскопії, тунельної спектроскопії і застосування скануючої тунельної мікроскопії для модифікації поверхні. Аргументовано актуальність розробки методики застосування скануючого тунельного мікроскопа при дослідженні механічних характеристик приповерхневих шарів і змодифікованих областей твердого тіла у неперервному діапазоні від нано- до макрорівня.

It is considered the possibilities and the process of nanoindentation, scanning tunneling and atomic-force microscopy, tunneling spectroscopy and the usage of the scanning tunneling microscopy for the modification of the surface. It is argued the actuality of the development of the method of the usage of the scanning tunneling microscope by the investigation of the mechanic characteristics of the near-surface fields and the modified areas of the solids in the continuous range from nano- to the macrolevel.

Вступ. Сучасний розвиток матеріалознавства і технологій, а саме розвиток наноматеріалознавства, зменшення характерних розмірів електронних і мікромеханічних елементів, гібридних мікро-наноелектромеханічних систем, пліткових покриттів робить актуальним розробку засобів проведення досліджень у наношкالی з метою характеристики їх фізико-механічних властивостей [26, 62, 64]. Для проведення досліджень на нанорівні широко застосовують засоби атомно-силової мікроскопії [8, 28, 30, 46, 51], що дозволяє реалізувати метод наноіндентування (NI) і візуалізувати поверхню зразка після модифікації поверхні. Але атомно-силовий мікроскоп (АСМ) не дає можливості перейти неперервно від нанорівня до мікро- і, нарешті, макрорівня при дослідженні механічних властивостей матеріалів, так як максимальне навантаження, яке можна подати на зонд кантілевера складає, у найкращому випадку, порядку 0,1Н. Індентометрія ж добре себе зарекомендувала при роботі на мікро- і макрорівнях, при дослідженні механічних властивостей, однак вона не дозволяє візуалізувати змодифіковану поверхню, що не дає можливості, наприклад, врахувати утворений навал матеріалу навколо місця уколу індентора. Це може спричинити значні похибки у розрахованих значеннях механічних характеристик при роботі у наномасштабах. Тому часто доводиться застосовувати індентометр і АСМ паралельно [16], що є досить складною задачею при створенні і дослідженні нанорозмірних об'єктів, так як, наприклад, практично неможливо знайти укол в мікрон, зроблений індентором наноіндентометра, на зразку площадью в кілька квадратних міліметрів, який перемістили на АСМ. Тим більше зміна апарату потребує часу, за який можуть відбутися певні зміни з модифікованою поверх-

нею, релаксація. Все це наводить на думку про актуальність застосування скануючого тунельного мікроскопа, який дає можливість подавати механічне навантаження на зонд від 10^{-4} до десятків ньютонів, а також реалізувати модифікацію поверхні з допомогою тунельного струму (ТС) і наступного її дослідження, без зміни приладу [22, 23, 24, 25, 34, 37, 53]. Тим більше, зонд СТМ є менш вразливим при використанні алмазної пірамідки Берковича. Обмеження ж в застосуванні полягає в тому, що СТМ не містить елементу конструкції для прецизійного вимірювання переміщення зонда під час його навантаження, а також не розроблена методика застосування сканера СТМ для цілей NI.

1. Вивчення приповерхневих шарів з допомогою наноіндентування

Принципи і техніка наноіндентування. NI – метод для дослідження і характеристики фізико-механічних властивостей приповерхневих шарів твердих тіл і тонких плівок [9], під яким розуміють сукупність методів які використовують локальну нормальну силову дію, за допомогою геометрично атестованого індентора, і одночасну реєстрацію деформаційних відгуків з нанорозмірною роздільною здатністю (РЗ).

Загалом індентування поділяють на макро-, мікро- і NI. Якщо при індентуванні індентор занурюється на глибину порядку 1-10 мкм, то це вважають мікроіндентуванням, хоча більшість наноіндентометрів можуть здійснювати таке індентування, якщо менше 200 нм то NI, і у випадку коли навантаження $P \gg N$, а глибина занурення $h \gg 10$ мкм виникає макровідбиток який аналізується традиційними методами [19]. Необхідність розділення методик на макро-, мікро- і NI полягає у тому, що зі зростанням прикладеної сили P змінюється не лише розмір ло-

кально zdeформованої області, але і відношення між пружною і пластичною деформацією, а також атомарні механізми деформації [10, 27]. Врахування останнього має особливо велике значення при дослідженні наноб'єктів і наноструктур, механічні властивості яких можуть значно відрізнятися від властивостей традиційних матеріалів [1, 2, 4, 7, 11, 17, 31, 43, 44, 54, 55, 63, 68].

Експериментальні результати, найчастіше, представляють у вигляді залежності навантаження – глибини занурення індентора $P=f(h)$, яка є аналогом діаграми напруження – відносна деформація $\sigma = f(\epsilon)$ у традиційних макровипробуваннях [9] Рис. 1.

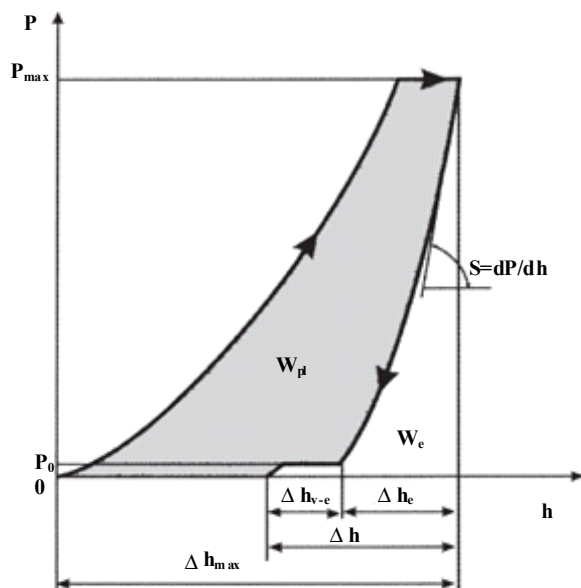


Рис. 1. P - h діаграма: $P_{\max}$ – максимальна сила вдавлювання індентора; P_0 – невелика залишкова сила (3-5% від $P_{\max}$), необхідна для зберігання контакту з відбитком при дослідженні в'язко-пружного відновлення; $h_{\max}$ – максимальна глибина відбитку; Δh_e і Δh_{v-e} – величина пружного і в'язкопружного відновлення; Δh – сумарне відновлення; W_e – енергія пружного відновлення; W_{pl} – енергія, поглинута і розсіяна зразком в одному циклі навантаження-розвантаження; S – пружна жорсткість матеріалу у відбитку [9]

Прилади, які реалізують концепцію НІ, принципово побудовані однаково. Вони містять 1 – вузол навантаження (найчастіше електромагнітний), 2 – прецизійний датчик для реєстрації переміщення індентора (найчастіше ємнісний) 3 на м'яких пружинах 4, конструкційно об'єднаних в одну вимірюючу головку 5, контролюючий блок 6 і комп'ютер 7 з пакетом програм для керування всіма робочими циклами, збору, обробки і зберігання даних. Для вибору місця уколу слугує оптичний мікроскоп, а для позиціонування і переміщення зразка 8 – двох чи трьох координатний столик 9 Рис. 2.

Потрібно відмітити, що набір вузлів, їх функції і взаємозв'язок у наноіндентометрах і АСМ аналогічні, тому їх часто об'єднують в одному комплексі чи навіть в одній головці, що значно розширює інформаційні можливості методу. Сукупність методів АСМ і НІ дозволяє виконувати 2D дослідження поверхні в нормальних і латеральних модах і 3D-характеризацію механічних властивостей на заданій глибині (від одиниць до тисяч ангстрем) [9].

У техніці НІ використовують індентори різної форми – сфери, конус (кут при вершині 120°), тригранну пірамідку Берковича, з кутом між висотою і гранню $65,3^\circ$) і чотиригранну (пірамідку Віккерса, з кутом між протилежними гранями 136°) пірамідку [70].

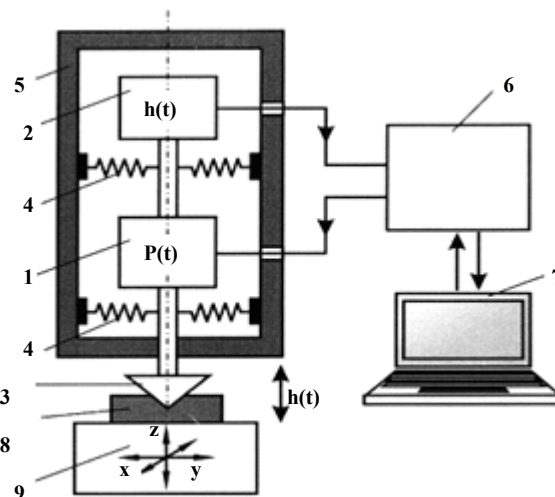


Рис. 2. Принципова схема будови наноіндентометра [9]

Важливою особливістю методу НІ є можливість отримувати різні кількісні характеристики матеріалу шляхом зміни протоколу випробувань і програми обробки цих даних. Приблизно для половини цих характеристик є ясні загальноприйняті визначення, алгоритми і програми їх виконання [9, 21].

Аналіз P - h діаграми і області індентування. Найбільш технічно важливою характеристикою матеріалу є твердість H . Найпоширеніша методика для її знаходження є методика Олівера і Фарра, яка полягає у використанні значення площі частини поверхні індентора, яка занурена у поверхню матеріалу A при максимальному навантаженні $P_{\max}$ [57]. Тобто визначається середній тиск на одиницю поверхні матеріалу під індентором σ_e [56]:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

Складність цієї методики полягає в наступному. Величина A безпосередньо у експерименті не вимірюється, а задається як функція глибини занурення індентора h у матеріал [56]:

$$A = f(h) \quad (2)$$

де $f(h)$ – це "функція площі", яка описує спроєктовану (поперечного розрізу) площу індентора від відстані до його наконечника. При роботі в субмікромасштабах навіть "ідеально" гострий індентор має відчутне заокруглення у вершині, що ускладнює опис $f(h)$.

У роботі [56] запропоновано представлення $f(h)$ наступним чином

$$A = \sum_{n=0}^8 (h_c)^{2-n} = c_0 h^2 + c_1 h + c_2 h^{\frac{1}{2}} + c_3 h^{\frac{1}{4}} + \dots + c_8 h^{\frac{1}{128}}, \quad (3)$$

де $c_0 \dots c_8$ – константи, які підбираються емпіричним шляхом при калібрувці приладу. Дана функція була вибрана не із-за якогось фізичного сенсу, а саме із-за своєї властивості добре відповідати даним експерименту.

Повернемося до виразу (2). Тут h береться з p - h діаграми. Але h є сумою кількох елементів [26]:

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{ui}, \quad (4)$$

де h_c , h_s , h_f , h_{ui} – глибина контакту, глибина пружного прогину на краю контакту, глибина прогину силової рампки і теплового розширення стержня, в якому закріплено індентор Рис. 2. Дві останні константи це справа техніки, тобто калібрування самого наноіндентометра. Перші ж дві розглянуто далі.

У статті [56] розглядається удосконалення методики Олівера і Фарра. Це методика аналізу кривої $P=f(h)$, без

використання візуалізації самого відбитку, яка може бути застосована до будь-якого осесиметричного індентора. Безпосередньо з кривої $P=f(h)$ знімаються значення $P_{\max}$, $h_{\max}$, S , h_f . Крива розвантаження, як показали експерименти, добре апроксимується степеневу функцією типу:

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (5)$$

де α і m – константи степеневу функції. Більш того діапазон зміни $1,2 \leq m \leq 1,6$ показує, що індентор поводить себе як параболоїд обертання, не дивлячись на те, що осесиметричний еквівалент індентора Берковича це конус. Ці дані можна пояснити теорією ефективної форми індентора [36, 55, 58, 61].

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (6)$$

де $S = dP / dh$ – механічна жорсткість контакту, яка залежить від механічними властивостями контактуючих тіл, їх геометрії, і визначається з нахилу початку кривої розвантаження Рис.1. [42, 43]; ε – константа, яка залежить від геометрії індентора $\varepsilon = 0,72$ для конічного пуансона, $\varepsilon = 0,75$ для параболоїда обертання і $\varepsilon = 1$ для плоского пуансона. Хоча можна отримати і більш точне значення ε використавши теорію ефективної форми індентора. Використовуючи формулу (6) для апроксимації вертикального переміщення контура контакту, із геометрії Рис. 3. слідує, що глибина, вздовж якої є контакт між зразком і індентором, $h = h_{\max} - h_s$, розраховується як:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}. \quad (7)$$

Використовуючи формули (1) і (2) можна знайти твердість зразка.

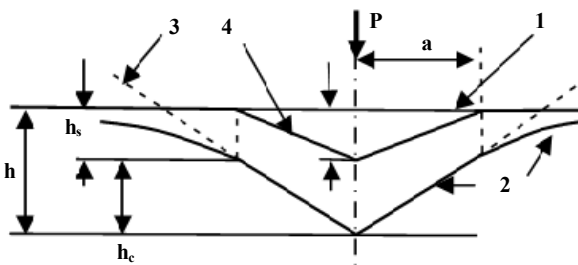


Рис. 3. Схема розрізу відбитку: 1 – вихідна поверхня; 2 – поверхня під навантаженням; 3 – поверхня зануреної частини індентора; 4 – поверхня після зняття навантаження. h_i – залишкова глибина занурення індентора [26]

Вимірювання модуля пружності відбувається по наступній формулі [56]:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{\text{eff}} \sqrt{A}, \quad (8)$$

де $1/E_{\text{eff}} = ((1 - \nu^2)/E) - ((1 - \nu_f^2)/E_f)$ – ефективний модуль пружності, який враховує, що пружна деформація відбувається як у зразку, по модулю Юнга E і коефіцієнту Пуассона ν , так і в інденторі, з константами пружності E_i і ν_i [13]; β – коефіцієнт близький до 1. Потрібно відмітити, що формула (8) є досить загальне рівняння, яке застосовне до будь-якого осесиметричного індентора, що було показано в [39, 42, 60]. Формула (8) базується на припущенні про пружність процесу розвантаження, яке було введено при його виведенні. Перевірка останнього припущення методом кінцевих елементів (МКЕ) [18] проводилась у роботі [61]. У формулі (8) величина A , це площа зануреної частини індентора з "ефективною формою". При розрахунку якої використовують рівняння

(5) і рівність $m = 1 + 1/n$. Тоді $f(h)$ описується функцією $z = Br^n$, за якою і розраховують A для формули (8).

Якщо розглядати не пружні моделі, то можливо утворення навалів на краях контактної зони, характерне для багатьох пружно-пластичних матеріалів, врахування яких не передбачено у вищеописаних співвідношеннях.

Аналіз матеріалів і умов при яких найбільш вірогідна поява навалів, був проведений МКЕ з конічним індентором і пірамідальним індентором Берковича [59]. Основна властивість матеріалу, яка впливає на це явище, є відношення ефективного модуля до межі текучості $E_{\text{eff}} / \sigma_y$, а також величина деформаційного зміцнювання (що не вимірюється безпосередньо з даних $P=f(h)$). Зазвичай навал характерний в матеріалах з великими $E_{\text{eff}} / \sigma_y$, і з невеликим чи повністю відсутнім зміцненням (тобто "м'яких" матеріалів попередньо холоднодеформованих перед індентуванням). Здатність до зміцнення стримує навал, так як матеріал на сусідній поверхні до індентора зміцнюється в процесі деформування, що обмежує течію матеріалу вверх до поверхні.

Експериментально вимірюєми параметр, який дає відповідь на питання, як буде поводити себе матеріал при індентуванні, є відношення $h_f / h_{\max}$, яке має природний діапазон $0 \leq h_f / h_{\max} \leq 1$. Особливо навали дуже великі при $h_f / h_{\max}$ близьких до 1 і маленькому ступені зміцнення. Потрібно відмітити, що при

$$h_f / h_{\max} < 0,7 \quad (9)$$

спостерігається дуже невеликий (або відсутній) навал незалежно від величини зміцнення [56]. Тоді як при $h_f / h_{\max} > 0,7$ точність метода залежить від величини зміцнення, що може привести до помилок в розрахунках площі контакту аж до 50%.

У роботах [38, 40, 41] МКЕ проводили дослідження широкого кола пружно-пластичних матеріалів, з різними характеристиками зміцнення, конусом з кутом при вершині 68° . Виявлено, що відношення роботи W_{pl} до сумарної роботи ($W_{pl} + W_e$) індентування, є єдиною функцією відношення E_{eff} / H :

$$\frac{W_{pl}}{(W_{pl} + W_e)} = 1 - 5 \frac{H}{E_{\text{eff}}}. \quad (10)$$

Застосовуючи (1) і (7) і беручи $\beta = 1$, отримуємо рівняння, що містить H і E_{eff} .

$$\frac{4 P_{\max}}{\pi S^2} = \frac{H}{E_{\text{eff}}^2} \quad (11)$$

Вирази (10) і (11) є незалежними рівняннями, які можуть бути використані для знаходження H і E_{eff} незалежно від знань про площу контакту. Але дана методика не перевірялась експериментально у повній мірі. Тим паче в [55] висловлена думка про неможливість повної незалежності (11) від деформаційного зміцнення при більш глибокому аналізі умов його отримання.

Якщо є підозра, що навал все ж значний, то необхідно візуалізувати відбиток методами скануючої зондової мікроскопії (СЗМ). Наприклад такого роду роботу було проведено з використанням індентора Берковича в [8, 30] по методиці запропонованій в [8, 44]. Тут навали на сторонах відбитку апроксимували з допомогою півеліпсу, і потім враховувались у загальну площу. При цьому площа проекції без врахування навалів визначалась як площа трикутника з вершинами, які лежать в площині вихідної поверхні. Далі з використанням отриманої сумарної площі за формулою (1) знаходили значення твердості, яке відповідає мікротвердості (тобто твердості визначеній по залишковому відбитку [18]) матеріалу. Так як значний навал характерний для $h_f / h_{\max} > 0,7$, то отримане значення твердості по відби-

тку, отриманому з допомогою СЗМ, буде більш точно відображати значення твердості у порівнянні з методами, які не враховують значних навалів.

Важливою проблемою є врахування масштабного ефекту чи наявності підложки при визначенні твердості [14, 28, 67]. Це потребує інформації про характер зміни твердості на протязі занурення індентора. Для вирішення цього питання пропонується використовувати метод неперервного визначення контактної жорсткості [49]. Він полягає у накладанні на повільно змінне випробне навантаження P гармонічного збурення $F = F_0 \sin \omega_0 t$ малої амплітуди і вимірювання з допомогою синхродетектора амплітуди і фази зміщення індентора на частоті ω_0 (звичайно від одиниць до десятків Hz). Ця методика дає змогу використовуючи формулу (11) побудувати криву залежності твердості від глибини занурення індентора $H = H(h)$ [74].

Для визначення твердості тонких плівок на підложці запропоновано кілька моделей. Наприклад у [67] зміна твердості композиції плівка – підложка при збільшенні глибини проникнення індентора можна описати з допомогою наступного співвідношення:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + \frac{h^2}{\eta t}}, \quad (12)$$

де H_c , H_s і H_f – значення твердості композиції, підложки і плівки відповідно, t – товщина плівки, η – параметр, який має розмірність довжини. Було показано, що (15) разом з методикою Олівера – Фарра дає можливість адекватно визначити як твердість "м'якої" плівки на "твердій" підложці, так і – "твердої" плівки на "м'якій" підложці [32, 61] з похибкою менше 10%.

При дослідженні механічних властивостей на нанорівні, як уже відмічалось, важливе місце посідає візуалізація відбитку індентора. Це пов'язано з тим що вклад навалу матеріалу навколо відбитку може складати значну частину загальної контактної площі між матеріалом і індентором. Візуалізацію відбитку можна реалізувати засобами СЗМ, використовуючи СТМ або АСМ. АСМ дозволяє проводити індентування поверхні із наступною її візуалізацією, але при цьому максимальне навантаження на індентор є порядку 0,1 Н. СТМ на даний момент не застосовують для NI, так як у типовій конструкції не передбачено елемента для вимірювання сили взаємодії між поверхнею і індентором. Але в той же час останній дозволяє проводити індентування з силою від 10^{-4} до десятків ньютонів, що могло б дозволити неперервно перейти від досліджень на нанорівні до макрорівня. Останню ідею можна реалізувати, наприклад, використавши наближення незалежності σ_c від форми індентора. Виходячи з цього прокалібрувати СТМ з пірамідкою Берковича паралельно використовуючи наноіндентометр з пірамідкою Віккерса.

Скануюча тунельна мікроскопія. Це метод СЗМ для дослідження поверхні твердого тіла, який базується на тунельному ефекті [6, 29, 35]. Він дає можливість розрізняти деталі поверхні висотою в соті долі ангстрема і одиниці ангстрем – латерально. СТМ дозволяє отримувати багату інформацію про мікрорельєф поверхні, локальну роботу виходу електронів, спектр електронних станів з атомарною роздільною здатністю (РЗ), розподіл потенціалів при проходженні струму через зразок, а також, проводити збір кластерів речовини із окремих атомів і молекул. Дослідження проводяться на спеціальним чином підготовлених зразках, які являють собою провідні напилени плівки чи відполіровані пластинки, на яких можуть бути напилени чи створені нанооб'єкти.

Якщо зразок – суцільне провідне середовище [29], і до його поверхні на відстань 2...3 Å підведено металічне вістря, зонд, який виготовлена спеціальним чином, так, що закінчується одним атомом чи кластером [20, 50], то при прикладанні різниці потенціалів між зразком і зондом, у ланцюзі з'явиться струм, обумовлений тунелюванням електронів. ТС експоненційно спадає приблизно на порядок, для металічних зразків, при збільшенні тунельного зазору на 1 Å між вістрям і поверхнею зразка, що і дає можливість організувати роботу СТМ у режимі дослідження топографії поверхні провідних зразків. Для цього використовується система оберненого зв'язку (СОЗ), яка підтримує величину ТС між зондом і зразком постійною з допомогою п'єзосканера.

СТМ також дає змогу проводити скануючу тунельну спектроскопію (СТС) [20], тобто знімати вольт-амперні характеристики (ВАХ) тунельного контакту у вибраних точках поверхні, що дозволяє судити про локальну провідність зразка і вивчати особливості локальної густини станів у енергетичному спектрі атомів. Для цього зонд СТМ виводиться сканером до вибраної точки поверхні, з наступним короткотривалим розмиканням СОЗ. Потім до тунельного проміжку прикладається лінійно наростаюча напруга. При цьому синхронно зі зміною напруги реєструється ТС, який протікає через тунельний контакт. Під час зняття ВАХ, на час розриву СОЗ, на z-електрод п'єзосканера (який контролює вертикальне переміщення) подається потенціал рівний потенціалу безпосередньо перед розривом, щоб забезпечити ту ж висоту над поверхнею зонда при якій відбувся розрив СОЗ [5, 12].

Але є і мінус у використанні СТМ, можливість досліджувати лише провідні поверхні. Ця проблема може бути вирішена з використанням АСМ.

Атомно-силова мікроскопія. Це метод СЗМ для дослідження поверхні твердого тіла який базується на реєстрації механічних сил взаємодії зонда і зразка [29, 35], які складають порядку $10^{-8} \dots 10^{-9}$ Н. Ці сили не електричного походження, а виникають у результаті взаємодії Ван-дер-Ваальса між атомами, які знаходяться на відстані кількох ангстрем один від одного. Як відомо сили Ван-дер-Ваальса [3, 53] зі зміною відстані змінюються не експоненційно, але все ж достатньо сильно. Наприклад для двох атомів зміну сили взаємодії можна виразити як $U \sim 1/r^6$ (область великих градієнтів сили притягання складає ~ 1 нм). Це і дає можливість реалізувати роботу АСМ з допомогою використання СОЗ.

АСМ дає змогу досліджувати морфологію як провідних так і діелектричних поверхонь твердого тіла, і отримувати РЗ порядку сотих долей ангстрем нормально до площини зразка і десятих нанометра латерально. А також отримувати інформацію про локальні сили тертя, величину адгезії, пружні і в'язкі властивості поверхні з нанометровою РЗ. Необхідно відмітити можливість дослідження магнітної структури феромагнітного матеріалу і поляризаційних властивостей діелектричних покриттів, для чого застосовують спеціальним чином виготовлені зонди [20, 29].

Якщо зонд кантілєвера є провідним, то АСМ може працювати як СТМ, що дає можливість проводити з його допомогою СТС. Остання є унікальним засобом для дослідження локальних поверхневих електронних станів, що робить її незамінною при дослідженні нанооб'єктів, так як на нанорівні значною мірою проявляються квантові ефекти із-за співрозмірності довжини хвилі де Бройля електронів і розмірів нанооб'єктів.

2. Скануюча тунельна спектроскопія

Основа СТС – гладка поведінка густо вірогідності $\varphi^* \varphi$, включаючи точки кінцевих розривів у потенціальній енергії $V(x)$ [6]. На поверхні розділу метал – вакуум

хвильова функція електрона з енергією Фермі не зникає зовні металу, а експоненціально затухає як $\exp(-kx)$, де $k \approx (2m(\hbar^2))^{1/2} \phi^{1/2}$, де x – відстань у вакуумі, m – маса електрона і ϕ – робота виходу електрона зі зразка в твердотільний ізолятор чи вакуумний проміжок. Якщо до структури метал – ізолятор – метал прикласти зовнішнє зміщення V , електрони у області енергій eV між двома зсунутими фермівськими енергіями можуть пружно тунелювати з однієї сторони в вільні стани на другому боці. Найбільш "енергійні" з інжектіваних електронів виникають при енергії вищій на eV фермівської енергії позитивно зміщеного електрода (при $T=0$) Рис. 4. Аналогічно eV є максимальною енергією (при $T=0$), яка може бути відібрана у не пружному процесі і дозволить тунельному електрону з'явитись на вільному стані в позитивно зміщеному електроді.

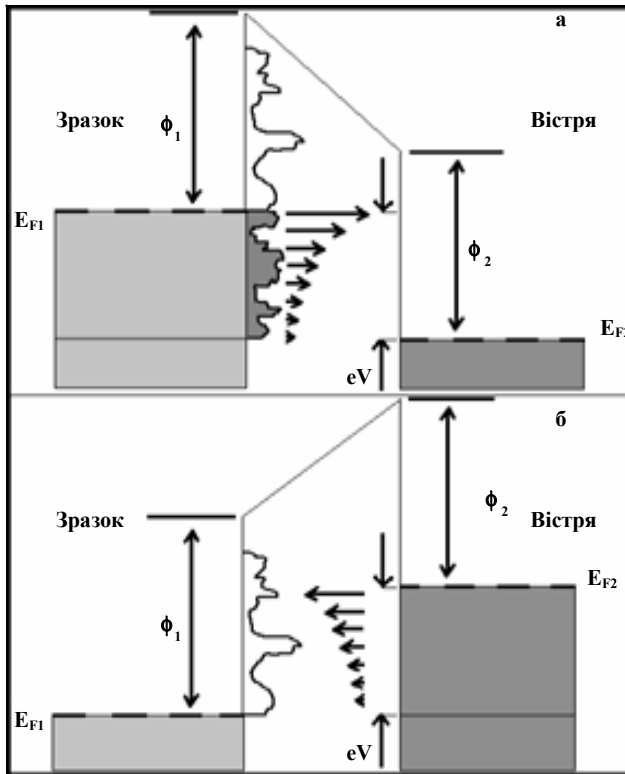


Рис. 4. а) Наведення більшого потенціалу на зразку у системі зразок-вістря приводить до тунелювання електронів із заповнених станів зразка у вільні стани матеріалу вістря; б) Наведення більшого потенціалу на вістрі веде до тунелювання електронів із заповнених станів матеріалу вістря у вільні стани матеріалу зразка [6]

Швидкість, з якою протікають такі процеси, визначаються головним чином експоненціальним затуханням в класично забороненій області бар'єра, де потенціальна енергія $V(x)$ перевищує кінетичну енергію E_x . Інтенсивність тунелювання можна адекватно оцінити із наближення Вентцеля – Крамерса – Бріллюена для плавно змінного потенціалу тунельного бар'єру [6]:

$$D = \exp(-2K); \quad (13)$$

$$K = \int_{x_1(E_x)}^{x_2(E_x)} k(x, E_x) dx; \quad (14)$$

$$k(x, E_x) = \left(\frac{2m^*(V(x) - E_x)}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

де x_1, x_2 – класичні точки повороту; D – частина потоку вірогідності $\hbar / km$, яка переноситься падаючою хвилею e^{ikx} , яка проходить бар'єр $V(x) > E_x$. Тунелювання про-

являється у поведінці частинок з малою масою у швидкому змінному в просторі потенціалі. Таким чином, тунельний ефект неодмінно включається в структуру і поведінку речовини, що розглядається на атомарному рівні.

В роботі [47] вираз для тунельного струму при зміщенні V , в точці з радіус-вектором r_0^1 , що задає просторове положення СТМ зонда відносно зразка представлено наступним чином:

$$I(r_0^1, V) \equiv \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_T(E + eV) \rho_S(r_0^1, E) D(r_0^1, E, eV), \quad (16)$$

де $\rho(E + eV)$ – густина станів, пов'язана з вістрям зонда, $\rho(r_0^1, E)$ – локальна густина станів зразка у точці з координатою r_0^1 , $D(r_0^1, E, eV)$ – коефіцієнт прозорості в точці з радіус-вектором r_0^1 . Таким чином, тунельний струм пропорційний згортці функцій густини станів зонда і зразка по енергії. Якщо вважати густину станів металічного зонда постійною, диференціюючи вираз (16) по напрузі будемо мати (17) або після нормування (18):

$$\frac{dI}{dV} \equiv e \rho_S(eV) D(E, eV) \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_S(E) \frac{d[D(E, eV)]}{d(eV)} dE; \quad (17)$$

$$\frac{dI}{dV} \equiv \frac{e \rho_S(eV) + e \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_S(E) \frac{d[D(E, eV)]}{d(eV)} dE}{\frac{1}{eV} \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_S(E) \frac{D(E, eV)}{D(eV, eV)}}; \quad (18)$$

тут перший член в чисельнику пропорційний поверхневій густині станів зразка, а другий член з'являється завдяки залежності коефіцієнта прозорості від зміщення. Можна показати [48], що при умові $V > 0$, коли електрони інжектуються в досліджуваний зразок, і виконується нерівність $D(E, eV) \leq D(eV, eV)$ перший доданок в чисельнику (18), пропорційний поверхневій густині станів, має то й же порядок, що і друга складова, що визначає фоновий струм. Оскільки фоновий струм є відносно плавною функцією зміщення, графік похідної струму по напрузі повинен передавати відносно швидкі осциляції густини станів досліджуваного зразка на фоні плавної складової сигналу.

Окрім дослідження морфології і спектрів електронних станів зразка СТМ дозволяє проводити модифікацію поверхні, тобто локально змінювати властивості матеріалу під дією ТС чи контактної взаємодії зонда СТМ з поверхнею. Це є актуальним для застосування у нанотехнології при створенні наноструктур чи розробці нових методів запису інформації, однак ця область практично мало досліджена із-за проблеми неможливості одночасного створення наноструктур і контролю цього процесу, що можливо при застосуванні АСМ. Остання проблема приводить до повторюваності процедур, тобто поетапного створення кожного елемента з наступним контролем структури. Але СТМ має значну перевагу перед АСМ, його конструкція при застосуванні у якості зонда алмазної пірамідки має значно більшу довговічність при експлуатації.

3. Модифікація поверхні за допомогою скануючого тунельного мікроскопа

У СТМ при напрузі між зондом і підкладкою 5 В і зазорі між ними 0.5 нм виникають електричні поля порядку 10^8 В/см, порівнювані з внутрішньоатомними. Перевагами таких полів є їх локальність, принаймні в областях на поверхні підкладок з поперечником до 20 нм, і низькі прикладені напруги, які не можуть викликати іонізацію молекул і атомів в міжелектродному зазорі [24, 25]. За таких полів можливі щільності струмів електронної емісії до 10^8 А/см², що може викликати на підкладці значний локальний розігрів.

Електричне поле породжує також нормальне до поверхні електродів механічне напруження [24, 25]. Це поле може бути достатнім для локальних пружних і пластичних деформацій поверхні металевих електро-

дів. При цьому більш жорсткий голчастий електрод може залишатися незмінним.

Для напівпровідникових підкладок, коли зовнішнє електричне поле проникає в об'єм напівпровідника, ситуація ускладнюється, при цьому можлива, зокрема, локальна глибинна деформація підкладок [25, 22].

За допомогою сильного електричного поля E_m в міжелектродному зазорі можлива помітна поляризація молекул середовища та їх перебудова (наприклад, геометрична ізомерія), а за рахунок диполь-дипольної взаємодії молекул і легуючих домішок можливе утворення провідних молекулярних містків з адсорбата електродів, або з рідкої діелектричної фази, що знаходиться в міжелектродному зазорі. При $E < E_m$ тепловий рух молекул повинен руйнувати містки. Нарешті, при полях $E > E_p$ можливо польове випаровування окремих атомів і їх комплексів з голчастого електрода або підкладки. Для стаціонарного польового випаровування атомів, очевидно, має виконуватися умова $E_0 > E_p$. В іншому випадку, замість випаровування полем будуть виникати металеві перемички між голчастим електродом і підкладкою. Оскільки поля E_p великі ($\sim 10^8$ В / см), актуальною є проблема зниження величини цих полів, для чого застосовують лазерне випромінювання [33]. Останнє дає змогу керувати вибірковою польового масопереносу.

Електронні струми з густинами 10^9 А/см², які можуть протікати в СТМ, є достатніми для появи значних пондеромоторних об'ємних сил. Як показує досвід, через тунельні зонди з вольфраму в захисному середовищі можна пропускати короточасні струми до 100 мА. Такі струми створюють невеликі магнітні поля, однак за рахунок надвеликих густин струмів значення електродинамічної сили може бути суттєвим.

При питомих енергіях електронного пучка більше 10^6 Вт/см² зростають механічні сили, що діють на опромінювану ділянку, які обумовлені тиском на приповерхневих шарах самого електронного пучка, що також може спричинити її локальну модифікацію [25].

При взаємодії прискорених електронів з твердим тілом може відбуватися безліч взаємопов'язаних процесів, що призводять до незворотних змін в локальній приповерхневій області зразка Рис. 5, які не описуються в загальному випадку простими співвідношеннями і повинні розглядатися в кожному конкретному випадку.

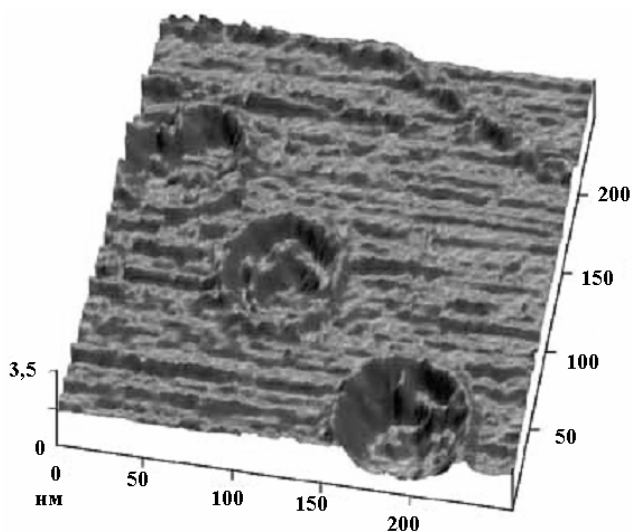


Рис. 5. СТМ зображення провідної LB плівки C18H37BEDTTTF (три моношари) після локальної дії трьох електричних імпульсів ($t=15$ мс, $U=5$ В, час між імпульсами $S=1$ с). Кратероподібні дефекти глибиною в один моношар добре помітні [40]

В роботі [53] було показано, що голчастий електрод СТМ може бути використаний як мікромеханічний інструмент для обробки підложок. Для контактної формування нанорельєфа, наприклад, для вирівнювання вихідної поверхні підкладок за допомогою СТМ вигідно використовувати наявність адсорбата повітря або іншого газу, що знаходяться на поверхнях зонда і підкладки [23, 25]. За допомогою адсорбата можна виключити "холодне зварювання" між електродом і підкладкою, виникнення віскерів на голчастому електроді, якщо запобігти безпосередньому контакту електродів.

На Рис. 6. показано СЗМ зображення ділянки поверхні підложки із золота після чотирьох "відбитків" голчастого електрода з вольфраму, проведених послідовно через інтервали 10 – 20 хв.

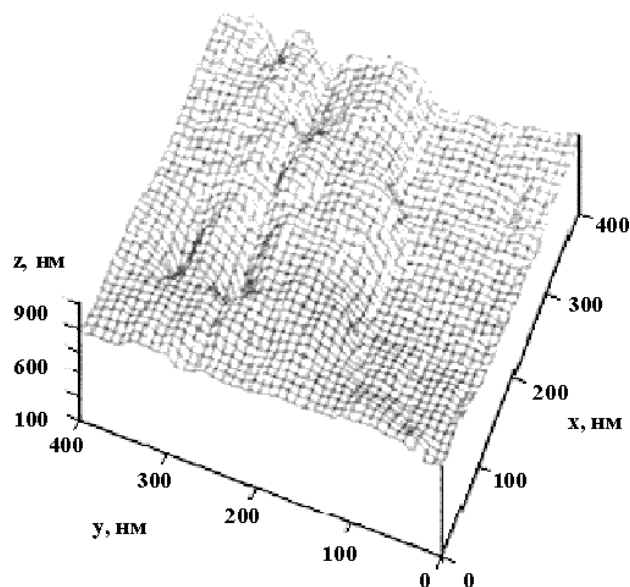


Рис. 6. Точкова контактна модифікація поверхні золотої підкладки голчастим електродом з вольфраму, видно чотири відбитки, зроблені в різний час, з інтервалом 10-20 хвилин [24]

Для реалізації контактної нанотехнології за допомогою тунельного зонда був розроблений і виготовлений спільно з Інститутом надтвердих сплавів АН України голчастий електрод з провідним кристалом алмазу [25]. Кристали алмаза легувати відповідними домішками, в результаті вони ставали напівпровідниками з достатньою провідністю. Для виготовлення голчастого електрода напівпровідникові кристали закріплювалися в металевому тримачі так, щоб одна з вершин кристала виступала. Рис. 7. ілюструє можливість вирівнювання поверхні підкладки контактним способом для подальших технологічних застосувань. Для отримання "гладких" підкладок контактне формування рельєфу поверхні підкладок проводилося в режимі сканування при вертикальній модуляції голчастого електрода на частоті 1 кГц.

Вищерозглянуті механізми модифікації поверхні з допомогою СТМ являють собою методи модифікації локальних площадок з характерними розмірами порядку десятків і сотень нанометрів, СТМ дозволяє також проводити маніпуляції на нижчому рівні, а саме з окремими атомами і молекулами. При цьому використовується взаємодія яка виникає між вершиною зонда СТМ і адсорбованим атомом, тобто дія сил притягання чи відштовхування. У якості підкладки звичайно використовують металічні поверхні, на яких виступи і нерівності достатньо малі, і, відповідно, необхідні менші зусилля для переміщення адсорбованих атомів. Однак один із

недоліків металічних поверхонь є те, що при кімнатній температурі атоми можуть легко переміщуватись методом дифузії. Тому маніпуляція з атомами на СТМ проводиться при низьких температурах, коли теплова дифузія атомів зведена до мінімуму [34].

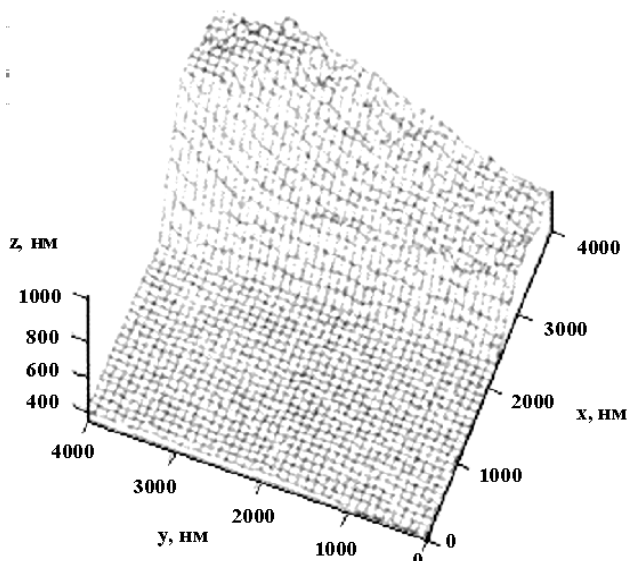


Рис. 7. Контактне "вигладжування" підкладки з золота для проведення подальших технологічних операцій. Видно частково вирівняну ділянку [24]

Висновок.

Аргументовано актуальність створення методики застосування СТМ для дослідження поверхні і її модифікованих областей, що дозволить проводити широкий ряд експериментів без зміни приладу. Створення наноструктур контактним методом чи під дією ТС, з наступним визначенням їх механічних характеристик, візуалізацією, і можливістю аналізу спектру поверхневих станів. Застосування ж алмазного індентора СТМ забезпечить механічну надійність приладу у процесі експлуатації.

1. Андрієвський Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. – 2009 (Апрель). – Т. 179, № 4. – С. 337–358. 2. Андрієвський Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М., 2005. 3. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М., 1988. 4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М., 2007. 5. Васильев С.Ю., Денисов А.В. Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего туннельного микроскопа // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70. – № 1. – С. 100–106. 6. Вольф Е.Л. Принципы электронной туннельной спектроскопии / Пер. англ. М.А. Белоголовский и др.; Под ред. В.М. Свицунова. – К., 1990. 7. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. Механическое поведение аморфных сплавов. – Новокузнецк, 2006. 8. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 6. – С. 28–36. 9. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. – 2008. – Т. 50, №12. – С. 2113–2138. 10. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Недислационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 10. – С. 1818–1820. 11. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. – 2003. – Т. 1–2. 12. Демидовский В.Я., Филатов Д.О. Исследования электронных состояний в низкоразмерных структурах методами сканирующей зондовой микроскопии: Учебно-методический материал по программе повышения квалификации "Физико-химические основы нанотехнологии". – Нижний Новгород, 2007. 13. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М., 1989. 14. Доцечкина И.В., Ляпин А., Моценко В.И. Размерный эффект в значениях твердости материалов // Вестник ХНАДУ. – 2007. – № 38. – С. 285–291. 15. Дуб С.Д., Новиков Н.В., Мильман Ю.В. Метод определения модуля упругости твердых тел при упругом локальном деформировании поверхности образца // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 3. – С. 31–38.

16. Кузнецов Т.А. Применение атомно-силовой микроскопии в методах индентирования: Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: VII Международный семинар. Сборник докладов, Минск, 1–3 ноября 2006 г. – Минск, 2006. 17. Малигин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов // ФТТ. – 2007. – № 49. – С. 961–982. 18. Мачихин В.Б., Арзамасцев А.А. Двумерная модель структуры материала в процессе наноиндентирования // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2003. – С. 2267–2277. 19. Микротвердость материалов: методические указания к лабораторной работе / Под ред. С.Н. Паршев, Н.Ю. Положенко. – Волгоград, 2004. 20. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород, 2004. 21. Наноиндентирование – универсальное средство количественной характеристики физических свойств материалов в наномасштабе / Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В. и др. – М., 2007. 22. Неволлин В.К. Локальная "глубинная" модификация полупроводниковых подложек в туннельном микроскопе // Электронная техника. Микроэлектроника. – 1990. – № 3(137). – С. 71–72. 23. Неволлин В.К. Нанотехнология в газовых средах с помощью туннельного микроскопа // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. – 1990. – №1(135). – С. 27–29. 24. Неволлин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии // Электронная промышленность. – 1993. – №10. – С. 8–15. 25. Неволлин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии: Учебное пособие. – М., 2000. 26. Пятак А.И., Моценко В.И., Лалазарова Н.А. Современный метод оценки нанотвердости функциональных поверхностей деталей автомобилей // Вестник ХНАДУ. – 2009. – № 23. 27. Саралидзе З.К., Галусташвили М.В., Дригачев Д.Г. О механизмах массопереноса при наноиндентировании // ФТТ. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1229–1230. 28. Соффер Я.М., Вердян А. Исследование локальных механических свойств монокристаллов хлористого калия методом атомно-силовой микроскопии // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 9. – С. 1621–1625. 29. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / Под ред. Головин Ю.И., Рудобааша С.П. – М., 2007. 30. Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В. и др. Особенности применения наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе // Нанотехника. – 2008. – № 1. – С. 11–115. 31. Шмегера Р., Дуб С. Механичні властивості наноб'ємів високої чистоти міді // Вісник Львів. УН-ТУ Серія фізична. – 2007. – № 40. – С.86–93. 32. Шугуров А.Р., Панин А.В., Осомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – № 6. – С. 1007–1012. 33. Ageev O.A., Konoplev B.G., Polyakov V.V., Svetlichnyi A.M., Smirnov V.A. Photoassisted scanning-probe nanolithography on Ti films // Russian Microelectronics. – 2007. – Vol. 36. – № 6. – P. 353–357. 34. Bartels L. Basic Steps of Lateral Manipulation of single atoms and Diatomic Clusters with a scanning Tunneling Microscopes Tip // Physics Review Letters. – 1997. – Vol. 77. – P. 697–700. 35. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy // Helv. Phys. Acta. – 1982. – Vol. 55, № 6. – P. 726–735. 36. Bolshakov A., Oliver W.C., Pharr G.M. An explanation for the shape of nanoindentation unloading curves based on finite element simulation in Thin Films: Stresses and Mechanical properties // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 11, № 3. – P. 675. 37. Bykov V.A. Langmuir-Blodgett films and nanotechnology // Biosensor & Bioelectronics. – 1996. – Vol. 11, № 9. – P. 923–932. 38. Cheng C.-M., Cheng Y.-T. A scaling approach to conical indentation in elastic-plastic solids with work-hardening // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 84, № 3. – P. 1284–1291. 39. Cheng C.-M., Cheng Y.-T. On the initial unloading slope in indentation of elastic-plastic solids by an indenter with an axisymmetric smooth profile // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 71, №18. – P. 2623–2625. 40. Cheng C.-M., Cheng Y.-T. Scaling relationships in conical indentation of elastic-perfectly plastic solids // Int. J. Solids Struct. – 1999. – Vol. 36, № 8. – P. 1231–1243. 41. Cheng Y.-T., Cheng C.-M. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73, № 5. – P. 614–616. 42. Gao H., Wu T.-W. A note on the elastic contact stiffness of a layered medium // J. Mater. Res. – 1993. – Vol. 8, № 12. – P. 3229–3232. 43. Gleiter H. Nanostructural materials: basic concepts // Acta Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1–29. 44. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology / Ed. by H.S. Nalwa. – San Diego, 1999. 45. Herbert E.G., Pharr G.M., Oliver W.C., Lucas B.N., Hayd J.L. On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation // Thin Solid Films. – November 2001. – Vol. 398–399. – P. 331–335. 46. Kese K.O., Li Z.C., Bergman B. Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip // Mater. Science and Engineering. – 2005. – Vol. 404, № 1–2. – P. 1–8. 47. Kubby J.A., Boland J.J. Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces // Surface Science Reports. – 3–6 декабря 1996. – Vol. 26. – P. 61–204. 48. Lang N.D. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34, № 8. – P. 5947–5950. 49. Lucas B.N., Oliver W.C., Swindeman J.E. The dynamics of frequency-specific, depth-sensing indentation testing // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – Vol. 522, № 3. – P. 193–198. 50. Magonov N., Whangbo M.-H. Surface analysis with STM and AFM. Experimental and theoretical aspects of image analysis // VCH Publishers: New York. – 1996. – P. 37–39. 52. Martin Y., Williams C.C., Wickramasinghe H. K. Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61, № 10. – P. 4723–4729. 53. McCord M.A., Pease R.F.W. STM as micromechanical tool // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol.50, №10. – P. 564–570. 54. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Deformation mechanisms and mechanical properties

of nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 51. – P. 427-456. 55. Nanostructured materials: processing, properties and applications / Ed. Koch. C.C. – USA, 2002. 56. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // Mater. Res. Soc. – 2004. – Vol. 19, № 1. – P. 3-20. 57. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583. 58. Pharr G. M., Bolshakov A. Understanding nanoindentation unloading curves // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17, № 10. – P. 2660-2671. 59. Pharr G.M., Bolshakov A. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth-sensing indentation techniques // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, № 4. – P. 1049. 60. Pharr G.N., Oliver W.C., Brotzen F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, № 3. – P. 613- 617. 61. Poon B., Rittel D., Ravichandran G. An analysis of nanoindentation in elasto-plastic solids // International journal of Solids and Structure. – 2008. – Vol. 45, № 25-26. – P. 6399-6415. 62. Romig A.D., M.T. Dugger M.T., McWhorter P.J. Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability // Acta Mater. – 2003. – Vol. 51, № 19. – P. 5837-5866. 63. Schuh C.A., Hufnagel T.C.,

and Ramamurty U. Mechanical Behavior of Amorphous Alloys // Acta. Materialia. – 2007. – Vol. 55. – P. 4067-4109. 64. Springer handbook of nanotechnology / Ed. by B. Bhushan. – Heidelberg, 2007. 65. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford, 1951. 66. Thum J., Cook. R. Simplified area function for sharp indenter tips in depth-sensing indentation // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17, № 5. – P. 1143-1146. 67. Tuck J.R., Korsunsky A.M., Bull S.J., Davidson R.I. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing Indentation experiments in coated systems // Surf. and Coat. Technol. – 2001. – Vol. 137, № 2. – P. 217-224. 68. Van Swygenhoven H., Weertman J.R. Deformation in nanocrystalline metals // Materials today. – 2006. – Vol. 9, № 5. – P. 24-31. 69. Wang W., Lu K. Nanoindentation study on elastic and plastic anisotropies of Cu single crystals // Philos. Mag. – 2006. – Vol. 86, № 33. – P. 5309-5320. 70. Widjaja, Andreas Discrete dislocation modelling of nano- and microindentation. – Groningen, 2007. 71. Yan W., Sun Q., Hodgson P.D. Determination of plastic yield stress from spherical indentation slope curve // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62, № 15. – P. 2260-2262. 72. Zhou X.Y., Jiang Z.D., Wang H. R., Zhu Q. A method to extract the intrinsic mechanical properties of soft metallic thin films based on nanoindentation continuous stiffness measurement technique // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – Vol. 48, № 1. – P. 1096-1101.

Надійшла до редколегії 02.04.10

УДК 524.7-82

В. Сагун, студ.,
О. Федорова, канд. фіз.-мат. наук

ВЛАСТИВОСТІ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ АКТИВНОГО ЯДРА ГАЛАКТИКИ NGC 4945 ЗА ДАНИМИ ДВОХ СПОСТЕРЕЖЕНЬ ХММ-NEWTON

В роботі представлені результати моделювання спектру в рентгенівському діапазоні від активного ядра галактики NGC 4945 на основі двох спостережень супутника XMM-Newton. В роботі аналізується спектр NGC 4945 в діапазоні енергій 0.7-15 keV на основі його опису базатоккомпонентною моделлю, що враховує процеси теплового випромінювання, утворення трьох ліній заліза та перевипромінювання (прямого та відбитого) від ядра. Друге спостереження супутника PN-камерою дало можливість ідентифікувати три лінії заліза з енергіями 6.39 keV, 6.65 keV та 6.98 keV.

We present the results of modeling of the X-Ray spectrum of an active galactic nucleus of NGC 4945 obtained in two observations of the XMM-Newton X-Ray mission. We confirm that the 0.7-15 keV spectrum of NGC 4945 can be described by multicomponent model including the thermal emission of outer counterparts as well as reprocessed and straight nuclear continuum. The second observation with PN-camera enable us to resolve three iron emission lines (at 6.39 keV, 6.65 keV and 6.98 keV).

Вступ

Протягом ось вже декількох десятиліть астрофізика та космологія є найбільш цікавими областями сучасної науки. Ці області фізики нерозривно пов'язані з дослідженням близьких та далеких галактик. Важливо зазначити, що саме на дослідженні галактик базуються сучасні теорії космології, астрофізики, ядерної фізики і т.д. Саме тому для сучасної науки необхідне розуміння всіх процесів, що відбуваються в галактиках. Вивчення природи активних ядер галактик (АЯГ) є найбільш важливою проблемою сучасної астрофізики.

Активною галактикою називається галактика в центрі якої знаходиться чорна дірка, яка є причиною підвищення інтенсивності випромінювання від ядра, особливо в рентгенівському діапазоні. Чорну дірку оточує акреційний диск, що є джерелом потужного іонізуючого випромінювання.

АЯГ є найбільш яскравими джерелами електромагнітного випромінювання у Всесвіті, що дозволяє визначати відстані до них та їх еволюцію, як функцію часу, тощо. Крім того спіральні галактики дають можливість досліджувати джети, тори довкола ядра, області зореутворення, масивні чорні дірки, темну матерію, тощо.

Спостереження в рентгенівському, радіо та гамма діапазонах дають найбільш повну картину процесів, що відбуваються всередині галактики. Саме тому моя робота і присвячена вивченню випромінювання галактики з активним ядром в одному з цих діапазонів.

Першими супутниками, що спостерігали галактику NGC 4945, були Ginga [7] та ASCA [8]. Предметом цих спостережень було дослідження спектру рентгенівського випромінювання галактики, що складався з трьох компонент: жорсткого рентгенівського випромінювання, що поглиналося холодною речовиною, м'якого рентге-

нівського випромінювання та емісійної лінії заліза. Спостереження супутника ROSAT [2] показали значний вклад термальної компоненти у м'яке рентгенівське випромінювання. З того часу NGC 4945 спостерігається не тільки в рентгенівському, а і в гамма діапазоні такими місіями, як ВерроSAX [5, 10], RXTE [12, 3, 15], INTEGRAL [14], XMM-Newton [13], Chandra [3, 13]. Ці спостереження виявили, що рентгенівське випромінювання галактики складається з випромінювання АЯГ (прямого та відбитого) та випромінювання, що є наслідком зореутворення. Випромінювання з АЯГ може бути помічене тільки в діапазоні енергій від 10 keV.

NGC 4945 – це недалеко (відстань близько 10^{21} км) [11] радіо-спокійна спіральна галактика Seyfert 2 типу, що спостерігається майже з ребра в Галактичній площині. За допомогою телескопу VLBA було визначено масу чорної дірки в центрі галактики, яка становить $1.4 \cdot 10^6 M_{\text{сонця}}$ [4].

В цій роботі представлені результати обробки та порівняння двох спостережень супутника XMM-Newton. Результати першого спостереження вже були опубліковані, а більш детально вони представлені в роботі [13].

Обробка даних

Навіолоземний рентгенівський супутник XMM-Newton має 3 камери (MOS1, MOS2 та PN). На MOS-камери потрапляє тільки 44% всього зареєстрованого випромінювання. Вони працюють в діапазоні енергій 1-10 keV і мають чутливість $(2.0-2.6) \cdot 10^{-3}$ відліків/сек² (кутову хвилину)². PN-камера працює в діапазоні енергій 1-15 keV та має чутливість $(2.1-2.9) \cdot 10^{-3}$ відліків/сек² (кутову хвилину)².

Ядро галактики NGC 4945 спостерігалось супутником XMM-Newton двічі: 21 січня 2001 року (час експозиції 23,5 ксек) та 1 жовтня 2004 року (час експозиції майже 70 ксек).

При моделюванні я використовувала спеціалізоване програмне забезпечення XSPEC 11.32 [1]. Інтенсивність ви-

промінювання джерела та фону, що віднімалося від випромінювання джерела, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Дані спостережень супутника XMM-Newton

отримані дані	інструмент	перше спостереження	друге спостереження
дата спостереження	енергетичний діапазон	21.01.2001	10.01.2004
час експозиції, ксек	MOS, 1-10 keV	22.0	59.0
	PN	19.5	63.0
Швидкість лічби, к-сть/сек	MOS1, 1-10 keV	0.037	0.032
	MOS2, 1-10 keV	0.039	0.033
	PN, 1-15 keV	0.11	0.098
Загальна к-сть відліків, к-сть*сек	MOS1, 1-10 keV	838	1190
	MOS2, 1-10 keV	859	1119
	PN, 1-15 keV	2209	6204

Всі камери працювали в повному режимі під час всього часу спостережень. Дані були оброблені за допомогою стандартної системи обробки даних супутника XMM-Newton (Standard Analysis System, версія 8.0.0 [9]). Ефективний час експозиції, отриманий після відсіювання неякісних даних, наведений в таблиці 1.

Дані всіх спостережень цього супутника потребують фільтрації, у зв'язку з робочим діапазоном енергії, що співпадає з діапазоном випромінювання Сонця. Тому всі сонячні спалахи добре помітні при спостереженнях супутником XMM-Newton. Для отримання спектру мною була взята колоподібна ділянка (з суцільної лінії на рис.1) радіусом 15 arcsecond (кутова секунда, що дорівнює $4,8481368 \cdot 10^{-6}$ радіан), з центром в $13^h05^m27.5^s$, $-49^\circ28'05''$ (J 2000) (к-сть зареєстрованих фотонів за секунду та загальна к-сть фотонів для двох спостережень і 3 камер наведено в табл.1).

Фоновий спектр був отриманий з суміжної ділянки (пунктирне коло) того ж радіусу з тієї ж ПЗЗ-платівки. Для покращення результатів, було відкинута сонячний спалах, що мав місце під час першого спостереження, та був використаний найкращий часовий інтервал. Зображення спектру, отриманого з pn-камери першого спостереження, наведено на рис.2.

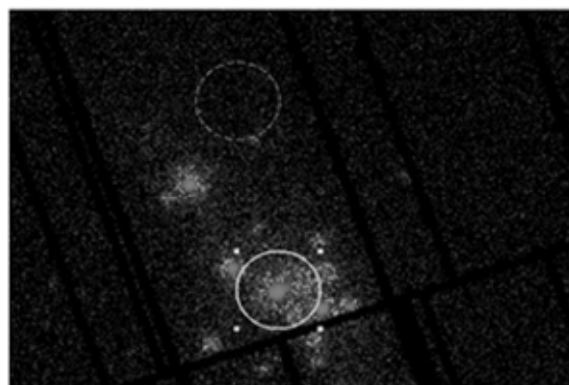


Рис. 1. Зображення галактики PN-камерою XMM-Newton

Моделювання спектру

Для опису випромінювання галактики була обрана багатокомпонентна модель, що враховує процеси теплового випромінювання (модель *mekal*), утворення трьох ліній заліза (описувалися моделлю *zgauss*) та перевипромінювання (прямого та відбитого) від ядра.

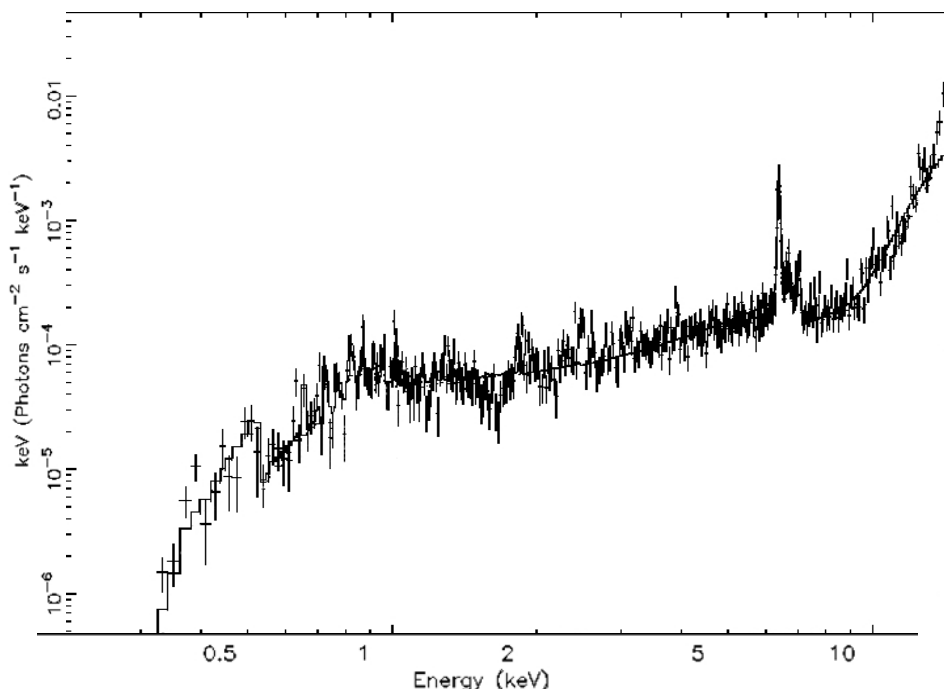


Рис. 2. Спектр галактики NGC 4945 для pn-камери першого спостереження

Методика опису ліній заліза, яку я використовувала вперше, була запропонована в роботі [5], але в цій ро-

боті була ідентифікована тільки одна лінія, на відміну від трьох у моїй роботі.

Профіль лінії заліза описувався розподілом Гауса:

$$A(E) = \frac{K}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(E - E_n)^2}{2\sigma^2}\right],$$

де E_n – енергія лінії (кеВ), σ – ширина лінії (кеВ), K – коефіцієнт нормування (загальна к-сть фотонів*см⁻²*сек⁻¹ в лінії).

Для опису прямого випромінювання ядра (теплове випромінювання) використовувалася модель powerlaw. Теплове випромінювання – електромагнітне випромінювання, що випромінюється речовиною за рахунок його внутрішньої енергії. В фізиці для розрахунку теплового випромінювання прийнята модель абсолютно чорного тіла, теплове випромінювання якого описується законом Стефана – Больцмана. Безрозмірний показник експоненти в законі Стефана-Больцмана називається фотонним індексом Γ . Остаточний вигляд закону наступний:

$$A(E) = K \cdot E^{-\Gamma},$$

де K – коефіцієнт нормування в одиницях фотон*кеВ⁻¹*см⁻²*сек⁻¹ на 1 кеВ, E – енергія фотона.

Опис випромінювання високотемпературних ядерної та навколядерної області зореутворення проводився за допомогою моделі теплового випромінювання. Крім того в цій моделі були враховані також лінії випромінювання деяких елементів. Це дало змогу визначити, в якій саме області галактики відбувається зореутворення, а також побудувати окремі модельні спектри для всіх високотемпературних областей. Цими параметрами були:

- ✓ температура плазми в навколо ядерної області (кеВ);
- ✓ об'ємна густина атомів Водню (см⁻³);
- ✓ концентрація таких елементів, як С, N, О, Ne, Na, Mg, Al, Si, S, Ar, Ca, Fe, Ni;
- ✓ відстань до галактики;
- ✓ кутові розміри галактики.

Для більш коректного опису досліджуваних процесів було враховане поглинання матерією, що знаходиться на промені зору. Цей процес був успішно описаний за допомогою моделі zphabs. Ступінь поглинання знаходилася за формулою

$$M(E) = \exp[-N_H \cdot \sigma \cdot (E[1+z])],$$

z – червоне зміщення галактики, що є мірилом відстані до неї; $\sigma(E, z)$ – поперечний переріз (не враховуючи Томпсонівське розсіяння).

Величина поглинання N_H в галактиці NGC 4945 була параметром моделювання. Отримані значення для трьох камер наведені в таблицях 2 та 3.

Поглинання нашої Галактики теж слід було врахувати, тому була застосована подібна модель, але без червоного зміщення [7]. Окрім цього, значення Галактичного поглинання було зафіксовано на відомій величині $N_{H0} = 1.57 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ [6].

В зовнішній частині галактики випромінювання навколядерної зони зазнає комптонівського розсіяння. Комптонівським розсіянням називається пружне розсіяння фотона на електроні атомної оболонки, при якому відбувається зміна довжини хвилі падаючого випромінювання в залежності від кута розсіяння. Це розсіяння визначає непрозорість речовини для високоенергетичних рентгенівських променів і є мірилом об'ємної густини Водню у Всесвіті.

Комптонівське розсіяння було успішно описано за допомогою моделі rexrav, в ній фігурують наступні параметри:

- ✓ степеневий фотонний індекс, $N_e \sim E^{-\Gamma}$;
- ✓ фактор відбивання rel_{refl} ($0 < rel_{refl} < 1$);
- ✓ червоне зміщення (z);
- ✓ об'ємна густина елементів, важчих за He, відносно їх об'ємної густини у Сонячній системі;

- ✓ об'ємна густина заліза;
- ✓ косинус кута нахилу галактики;
- ✓ коефіцієнт нормування – потік фотонів на 1 кеВ (фотон*кеВ⁻¹*см⁻²*сек⁻¹).

Таблиця 2. Параметри моделювання двох спостережень разом (0.7-9 кеВ)

Параметр моделі	Розсіяння	Відбиття
Γ	0.38±0.07	^{+0.05} _{-0.07}
R	-	^{+2.1} _{-1.4}
$N_{H,1} 10^{22} \text{ cm}^{-2}$	1.1±0.3	^{+0.4} _{-0.2}
kT, кеВ	^{+0.05} _{-0.04}	^{+0.05} _{-0.04}
$N_{H,2} 10^{22} \text{ cm}^{-2}$	1.24±0.07	1.20±0.08
E_1 , кеВ	^{+0.005} _{-0.006}	^{+0.005} _{-0.004}
σ_1 , кеВ	^{+0.015} _{-0.013}	^{+0.019} _{-0.008}
EW ₁ , еВ	⁺⁷⁰⁰ ₋₄₀₀	⁺⁶⁸⁰ ₋₅₁₀
E_2 , кеВ	^{+0.02} _{-0.01}	^{+0.02} _{-0.01}
σ_2 , кеВ	^{+0.03} _{-0.02}	^{+0.02} _{-0.04}
EW ₂ , еВ	⁺⁵¹ ₋₅₀	⁺⁵⁴ ₋₆₃
E_3 , кеВ	6.97±0.03	^{+0.06} _{-0.03}
σ_3 , кеВ	^{+0.02} _{-0.04}	^{+0.02} _{-0.04}
EW ₃ , еВ	⁺²¹⁰ ₋₂₃₇	⁺²⁷⁴ ₋₁₆₅
$\chi^2/\text{d.o.f}$	463.5/387	462.4/386

Остаточний вигляд багатокomпонентні моделі мають наступний:

В рамках першої моделі високотемпературне теплове випромінювання АЯГ та області зореутворення частково поглинається і розсіюється галактичною речовиною, внаслідок чого утворюється низькотемпературне теплове випромінювання та лінії випромінювання заліза. В той же час в межах нашої Галактики випромінювання також поглинається вздовж променя зору. Символічно послідовність процесів, що враховуються в даній моделі, можна записати наступним чином:

$$phabs(N_{H0}) * (powerlaw(\Gamma_1) * zphabs(N_{H1}) + zgauss(E_1; \sigma_1) + zgauss(E_2; \sigma_2) + zgauss(E_3; \sigma_3) + mekal(kT) * zphabs(N_{H2})).$$

Відмінність другої моделі від першої полягає в тому, що в ній також розглядається процес комптонівського розсіяння високотемпературного теплового випромінювання АЯГ галактичною речовиною. Символічно послідовність процесів, що враховуються в даній моделі можна записати наступним чином:

$$phabs(N_{H0}) * (pexrav(\Gamma_1; R) * zphabs(N_{H1}) + zgauss(E_1; \sigma_1) + zgauss(E_2; \sigma_2) + zgauss(E_3; \sigma_3) + mekal(kT) * zphabs(N_{H2})).$$

E_1, E_2, E_3 – енергії трьох ліній заліза відповідно; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – еквівалентні ширини трьох ліній заліза відповідно; kT – енергія плазми в навколядерній зоні; $N_{H,1}, N_{H,2}$ – коефіцієнт поглинання Водню в навколядерній та області зореутворення відповідно; Γ – фотонний індекс.

Проведення порівняльного аналізу двох спектрів MOS-камер та спектру PN- камери дозволило виявити сильно поглинуту компоненту випромінювання ядра галактики. Відповідно до цього, була проведена корекція попередніх моделей, які були доповнені моделлю cutoffpl, яка визначається наступним законом залежності інтенсивності випромінювання від його енергії:

$$A(E) = K \cdot E^{-\Gamma} \cdot \exp(-E/\beta),$$

де Γ – фотонний індекс; β – енергія утримання електронів (кеВ); K – коефіцієнт нормування (фотон*кеВ⁻¹*см⁻²*сек⁻¹ на 1 кеВ).

Природа процесів, що призводять до виникнення такої компоненти спектру не є зрозумілими і потребують подальшого дослідження.

Подальший аналіз спектрів випромінювання проводився з зафіксованими на попередньо визначених значеннях усіх параметрів моделювання, окрім параметрів моделі cutoffpl та поглинання Водню вздовж променя зору. Результати моделювання останнього параметру та потоку випромінювання наведені в табл.3.

Таблиця 3. Моделювання PN спектру для двох спостережень

Отримані дані ID	перше спостереження	друге спостереження
$N_{H3} \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2}$	$^{+17.0}_{-3.4}$ 3.8	$^{+1.0}_{-0.7}$ 3.7
$\chi^2/\text{d.o.f}$	60.4/ 63	176.6 /130
Потік випромінювання 1-5 кеВ, $10^{-12} \text{ erg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	0.33 ± 0.02	$^{+0.01}_{-0.02}$ 0.34
Потік випромінювання 5-10 кеВ, $10^{-12} \text{ erg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	$^{+0.07}_{-0.09}$ 1.29	$^{+0.04}_{-0.09}$ 1.44
Потік випромінювання 10-15 кеВ, $10^{-12} \text{ erg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	$^{+0.19}_{-0.83}$ 1.94	$^{+0.46}_{-0.95}$ 6.52

Як видно з табл.3, потоки випромінювання, визначені в двох спостереженнях, є майже однаковими в діапазонах енергій 1-5 та 5-10 кеВ та відмінними в діапазоні енергій 10-15 кеВ. В останньому діапазоні енергій потік в другому спостереженні виявився набагато більшим ніж в першому, а от значення коефіцієнту поглинання N_{H3} було незмінним. Ця варіація потоку потребує додаткового моделювання і вивчення в майбутньому.

Висновки:

В результаті проведення даної роботи мені вдалося:

- ✓ визначити потік випромінювання від галактики NGC 4945 в діапазоні енергій 10-15 кеВ та коефіцієнт відбивання (визначає ймовірність комптонівського розсіяння), останній має вище значення, ніж в роботі [13];
- ✓ продемонструвати, що в діапазоні енергій 0.7-15 кеВ спектр випромінювання від галактики NGC 4945 може бути описаний багатокомпонентною моделлю, що враховує теплове випромінювання зовнішніх шарів, перевипромінене та пряме випромінювання з ядерної області. Важливим результатом стало те, що перша та друга моделі (відповідають відбиванню та розсіянню випромінювання галактичною речовиною) є еквівалентними в межах похибок;
- ✓ визначити за допомогою моделі теплового випромінювання температуру плазми в зовнішніх шарах АЯГ NGC 4945, вона склала близько 0.6 кеВ. Ця величина відповідає всім попереднім спостереженням;
- ✓ ідентифікувати три лінії заліза з енергіями 6.39 кеВ, 6.65 кеВ та 6.98 кеВ (інші параметри ліній наведені в

табл.3), що свідчить про великий вміст цього елемента в навколоядерній області спостережуваної галактики.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами отриманими авторами робіт [3] та [13]. Це свідчить про коректність застосованих моделей та достовірність отриманих результатів.

1. An X-Ray Spectral Fitting Package. Exploration of the Universe Division. NASA. GSFC, Greenbelt, MD 20771.
2. Brandt W.N., Iwasawa K., Reynolds C.S. A powerful and highly variable off-nuclear X-ray source in composite starburst // Seyfert 2 galaxy NGC 4945: 1996, vol. 281, no 3.
3. Done C. et al. Simultaneous Chandra and RXTE observations of the nearby bright Seyfert 2 galaxy NGC 4945: 2006, Vol. 588, Is. 2.
4. Greenhill L., Moran J., Herrnstein J. The Distribution of H₂O Maser Emission in the Nucleus of NGC 4945: v.481.
5. Guainazzi M. et al. A broad-band X-ray view of NGC 4945: 2000, v.356.
6. Heiles C., Cleary M. The HI column density as a function of position in the southern sky. Australian Journ.: Sept. 1979.
7. Iwasawa K. et al. 'X-ray evidence for Seyfert activity buried in the infrared galaxy NGC 4945': vol. 409, no. 1.
8. Iwasawa K. et al. ASCA Spectra of Seyfert 2 Galaxies: Mrk 3 and NGC 4945. New Horiz. of X-Ray Astron. First Results from ASCA.: Tokyo, Japan, 1994
9. Loiseau N. User's Guide to the XMM-Newton Science Analysis System 2005.
10. Matt G. et al. The X-ray spectra of Compton-thick Seyfert 2 galaxies as seen by BeppoSAX.: 2000, Vol. 318.
11. Mauersberger R. et al. 'Molecular distribution and kinematics in nearby galaxies. II. Sub-mm observations of NGC4945': v.309.
12. Mueller M. et al. The X-ray variability of NGC 4945: characterizing the power spectrum through light curve simulations: 2004, Vol. 714.
13. Schurch N.J., Roberts T.P., Warwick R.S. High-resolution imaging and spectroscopy of the core of NGC 4945 with XMM-Newton and Chandra.: 2006.
14. Soldi S. et al. INTEGRAL observations of AGN in the Galactic Plane:2005,Madrid, Spain.
15. Zycki P., Madejski G., Done C. Structure of the circumnuclear region of the Seyfert 2 galaxies revealed by RXTE hard X-ray observations of NGC 4945: 2001, Vol. 599.

Надійшла до редколегії 20.04.10

Наукове видання



ВІСНИК
КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФІЗИКА

Випуски 10–11

За авторською редакцією

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"
Виконавець *Д.Ананьївський*

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та дискети не повертаються.

Засновник та видавець – Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Свідоцтво Міністерства інформації України про державну реєстрацію засобів масової інформації КІ № 251 від 31.10.97. Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", директор Г.Л. Новікова. Адреса ВПЦ: 01601, Київ, 6-р Тараса Шевченка, 14, кімн. 43. ☎ (38044) 239 32 22; факс 239 31 28



Підписано до друку 20.05.10. Формат 60x84^{1/8}. Вид. № 182. Гарнітура Arial. Папір офсетний.
Друк офсетний. Наклад 300. Ум. друк. арк. 10,7. Обл.-вид. арк. 15. Зам. № 210-5245.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01601, Київ, 6-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43,
☎ (38044) 239 32 22; факс (38044) 239 31 28
E-mail: vydav_polygraph@univ.kiev.ua