

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. НАН України, 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, старш. 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.А. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.
Адреса редколегії	03127, Київ-127, вул. Глушкова, 2, корп. 1, фізичний факультет ☎ 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 юстиції України. Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16291-476 ЗР від 17.12.09
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 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

ЗМІСТ

ВИПУСК 14

Гаврюшенко Д. Температурна залежність дельта-поправки толмена поблизу критичної точки рідина-пара	6
Гаврюшенко Д., Тарадій К. Метод Боголюбова в теорії багатокомпонентних систем	8
Гаврюшенко Д., Якунов П. Випаровування неоднорідного бінарного розчину поблизу критичної точки розшарування	10
Захарченко І., Кошеленко В., Крилов О., Неділько С., Робур Л. Рефрактометр на базі інтерферометра Жамена	12
Онанко А. Вплив механічної обробки, зміни дефектної наноструктури на різницю внутрішнього тертя в підкладках Si + SiO ₂	16
Попов О., Сівак О., Бобришев О., Клепко О., Літовченко О., Літовченко М., Балюк Є., Бородянський Є., Федорчук О., Осадчий С. Кінетика фазоутворення та механічні характеристики реакційно пресованих матеріалів системи Ti – B– Al	18
Руденко О., Хлопов А., Хорольський О. Дослідження пружних властивостей полтавського бішофіту	21
Стебленко Л., Науменко С., Пивоваренко Ю., Весна Г., Курилюк А., Волкова Т., Кобзар Ю. Вплив електрохімічної активації води на мікротвердість кристалічного кремнію	22
Стебленко Л., Науменко С., Кріт О., Весна Г., Курилюк А., Руденко О. Вплив магнітоактивованої води на мікромеханічні характеристики кремнію	25
Супрун А., Шмельова Л. Феномен "релятивістського" наближення у динаміці квазічастинок	26

CONTENTS

ISSUE 14

Gavryushenko D. Temperature dependence of Tolman delta – correction at the liquid – gas critical point	6
Gavryushenko D., Taradiy K. Bogolyubov formalism for multi – component systems.....	8
Gavryushenko D., Yakunov P. Evaporation of non-uniform binary solution at the vicinity of the critical point of demixing	10
Zacharchenko I., Koshelenko V., Krylov O., Nedilko S., Robur L. Refractometer based on Jamin interferometer	12
Onanko A. Influence of mechanical treatment, changing of defect nanostructure on the internal friction difference of Si + SiO ₂ plates.....	16
Popov O., Syvak O., Bobryshev O., Klepko O., Lytovchenko O., Lytovchenko M., Baluk E., Borodyanskyj E., Phedorchuk O., Osadchij S. Phase formation kinetics and mechanical characteristics of reaction pressed Ti – B – AL materials	18
Rudenko O., Khlopov A., Khorolskiy O. Research of elastic properties of poltava bischofite	21
Steblenko L., Naumenko S., Pyvovarenko U., Vesna G., Kuryliuk A., Volkova T., Kobzar U. The influence of electrochemical activation water on silicon crystals micro hardness	22
Steblenko L., Naumenko S., Krit O., Vesna G., Kuryliuk A., Rudenko O. The influence of magnetic activation water on micro mechanical characteristics of silicon	25
Suprun A., Shmeleva L. Phenomenon of "relativistic" approach in dynamics quasi-particles.....	26

ЗМІСТ

ВИПУСК 15

Бєлошенко М., Горбаченко О., Плюйко В. Метод об'єднаних ітерацій та його використання для обчислення температури та густини рівнів атомних ядер	33
Булавін Л., Білий М., Якунов А., Максимов А. Особливості низькочастотних коливальних спектрів рідин з водневими зв'язками	37
Гаврюшенко Д. Адсорбція з ідеального розчину за наявності двовимірного фазового переходу.....	41
Голобородько А. Використання дифракційних елементів для компенсації аберацій оптичних систем	44
Дегода В., Весна Г., Софієнко А. Кінетика рентгенопровідності ідеальних напівпровідників	46
Дегода В., Подуст Г. Вплив геометрії контактів на характер власної провідності монокристалів ZnSe	60
Карленко Б., Макаренко О., Поперенко Л., Іванов В., Конрадій В. Індикатриса пропускання молочного скла МС-19.....	63
Макара В., Чорнобук С., Прищенко І. Нейтронно-поглинаючі матеріали на основі системи гафній-бор	65
Онанко А. Автоматизована система аналізу вимірювань ультразвукових швидкостей	69
Рапопорт Ю., Гримальський В., Заспел С. Метод для виведення нелінійних еволюційних рівнянь в шаруватих структурах (нершс): приклад нелінійних хвиль в гіротропних шарах.....	72
Шевченко В. Вплив обробки пористого кремнію водою з різним вмістом кисню та амінокислотами на його фотолюмінесценцію.....	76

CONTENTS

ISSUE 15

Beloshenko N., Gorbachenko O., Plujko V. joint iteration method and it's application for calculation of the temperature and level density of nuclei	33
Bulavin L., Biliy M., Yakunov A., Maksymov A. Peculiarities of the low-frequency vibrational spectra of hydrogen-bonded liquids	37
Gavryushenko D. Adsorption from the ideal solution in presence of two – dimensional phase transition	41
Goloborodko A. Використання дифракційних елементів для компенсації аберацій оптичних систем	44
Degoda V., Vesna G., Sofienko A. Kinetics of x-ray induced conductivity of ideal semiconductors	46
Degoda V., Podust G. The influence of the electrical contacts geometry on the nature of the dark conductivity single crystals of ZnSe	60
Karlenko B., Makarenko O., Poperenko L., Ivanov V., Konradij V. Transmittance indicatrix of milk glass MC-19	63
Makara V., Chornobuk S., Prystschenko I. Neutron-absorbing materials based on system hafnium-boron	65
Onanko A. Automated system of analysis of ultrasound velocities measurings	69
Rapoport Yu., Grimalsky V, Zaspel C. Method for the derivation of nonlinear evolution equations in layered structures (neels): an example of nonlinear waves in gyrotropic layers	72
Shevchenko V. Effect of the treatment by water with different oxygen content and amino acids on the porous silicon photoluminescence	76

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДЕЛЬТА-ПОПРАВКИ ТОЛМЕНА ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РІДИНА-ПАРА

Методами теорії скейлінгу показано, що δ_T – поправка Толмена в критичній точці є сингулярною, що вказує на її зростаючу роль в околі критичної точки, і в околі критичної точки на кривій співіснування її поведінка описується скейлінговим співвідношенням з критичним індексом, який дорівнює $\beta - \nu$.

Using the scaling theory it was shown, that Tolman δ_T – correction at the critical point is singular, which indicates its predominant contribution near the critical point; its functional behavior near the critical point at the coexistence curve is described by the scaling relation with the critical exponent equal to $\beta - \nu$.

У зв'язку з бурхливим розвитком нанотехнологій протягом останніх років, цікавим є дослідження випаровування рідин, що знаходиться всередині вуглецевих нанотрубок. Очевидно, що завдяки наявності поверхневого натягу вільна поверхня таких рідин у нанотрубках набуває викривленої форми, і цю поверхню в першому наближенні можна розглядати як напівсферу, з якої і відбувається випаровування рідини. Зрозуміло, що радіус цієї напівсфери визначається не лише діаметром нанотрубки, але і коефіцієнтом поверхневого натягу рідини, що знаходиться в нанотрубі, який, в свою чергу, при характерних для нанотрубок розмірах, сам суттєвим чином залежить від діаметру нанотрубки. Тому при розгляді процесів випаровування за таких умов слушним є врахування зміни радіусу краплини, з поверхні якої йде випаровування, за рахунок наявності сил поверхневого натягу.

Зазначимо, що врахування залежності коефіцієнту поверхневого натягу від розмірів системи шляхом розгляду δ_T – поправки Толмена призводить до появи відповідного локально мінімуму на залежності вільної енергії Гельмгольца від радіусу краплини, що призводить до виникнення певного стабілізуючого ефекту за розмірами системи [1]. Цей ефект повинен спостерігатись для систем, розміри яких за порядком величини співпадають з величиною δ_T – поправки Толмена, таких як, наприклад, наносистеми, та "краплини" ядерної матерії.

Для врахування залежності коефіцієнту поверхневого натягу $\sigma(T, p, R)$ при сталій температурі від радіусу поверхні, що обмежує систему, використовують відоме рівняння Гіббса-Толмена-Кьоніга-Баффа [2]:

$$\ln \frac{\sigma(T, p, R)}{\sigma_\infty(T, p)} = \frac{1}{r^2} \left\{ 1 + \frac{\delta_T(T, p)}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_T(T, p)}{r} \right)^2 \right\} \\ = 2\sigma(T, p) \int_0^R dr \frac{1}{1 + \frac{2\delta_T(T, p)}{r}} \left\{ 1 + \frac{\delta_T(T, p)}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta_T(T, p)}{r} \right)^2 \right\} \quad (1)$$

де $\sigma_\infty(T, p)$ – коефіцієнт поверхневого натягу для плоскої границі розділу, $\delta_{AT}(T, p)$ – поправка, введена Толменом, яку для класичних атомарних та молекулярних рідин можна обчислити за допомогою виразу [3]:

$$\delta_T = \frac{4}{15} \frac{\int_0^\infty dr r^5 \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r, T, p)}{\int_0^\infty dr r^4 \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r, T, p)}, \quad (2)$$

де $\varphi(r)$ – потенціал парної міжмолекулярної взаємодії, $g(r, T, p)$ – радіальна функція розподілу.

Очевидно (див. вираз 2), що значення δ_T – поправки Толмена визначається як особливостями структурної будови рідини, так і її термодинамічним станом. Вважаючи δ_{AT} величиною, що не залежить від R , інтеграл (1) можна обчислити аналітично, і залежність $\sigma = \sigma(R)$

за умови $\frac{\delta_T}{R} \ll 1$ записати у вигляді [4]:

$$\sigma(T, p, R) = \sigma_\infty(T, p) \times \left[1 - \frac{2\delta_T(T, p)}{R} + 3 \left(\frac{\delta_T(T, p)}{R} \right)^2 - \frac{32}{9} \left(\frac{\delta_T(T, p)}{R} \right)^3 + \dots \right], \quad (3)$$

що в першому наближенні за $\frac{\delta_T}{R}$ співпадає з виглядом відомої формули Толмена [2]:

$$\sigma(T, p, R) = \frac{\sigma_\infty(T, p)}{1 + \frac{2\delta_T(T, p)}{R}} = \sigma_\infty(T, p) \left[1 - \frac{2\delta_T(T, p)}{R} \right]. \quad (4)$$

На жаль, застосування формули (2) для обчислення δ_T – поправки Толмена в околі критичної точки викликає значні складнощі – необхідно знати вигляд радіальної функції розподілу вздовж кривої співіснування, що є складною задачею. Тому для обчислення температурної залежності δ_{AT} – поправки в околі критичної точки вздовж кривої співіснування застосуємо метод [5, 6], який дозволяє зв'язати коефіцієнт поверхневого натягу з рівнянням стану системи.

Якщо рівняння стану рідини за сталої температури представити у вигляді

$$p - p_0 = f \left(\frac{V_0 - V}{V_0} \right), \quad (5)$$

де f – деяка функція, (p_0, V_0) – точка на кривій співіснування, то δ_T – поправка Толмена в широкому інтервалі температур визначається виразом:

$$\delta_{TA} = \frac{4f'(0) - 3f''(0)}{6(f'(0))^2} \cdot \sigma_\infty; \quad (6)$$

де похідні беруться за сталої температури в точці на кривій співіснування. Рівняння можна переписати в термінах ізотермічної стисливості β_T у наступному вигляді:

$$\delta_T = \left[\frac{1}{6} \beta_T + \frac{1}{2\beta_T} \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p} \right)_T \right] \cdot \sigma_\infty. \quad (7)$$

Визначимо, який доданок в формулі має головне значення поблизу критичної точки. Для цього запишемо:

$$\left(\frac{\partial \beta_T}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - V_0 \beta_T \left(\frac{\partial \beta_T}{\partial V}\right)_p. \quad (8)$$

Таким чином, щоб встановити температурну залежність δ_T – поправки Толмена на кривій співіснування, необхідно знати, як за цих умов залежать від температури доданки правої частини співвідношення (8).

Розглянемо поведінку похідної $\frac{dp}{dT}$ на кривій співіснування. Умова термодинамічної рівноваги фаз для хімічного потенціалу в змінних (T, p) дозволяє записати відоме рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} = \frac{s_g^0 - s_l^0}{v_g^0 - v_l^0}, \quad (9)$$

де індекси l та g позначають рідину та газ відповідно, s^0 – ентропія, що приходяться на одну частинку, v^0 – об'єм, що приходяться на одну частинку, а індекс cc відповідає кривій співіснування. У теорії фазових переходів Ландау похідна $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc}$ заздалегідь є несингулярною. Якщо теорія Ландау реалізована із застосуванням рівняння Ван-дер-Ваальса, то з наближенням до критичної точки $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} \rightarrow 4 \frac{p_c}{T_c}$, де p_c та T_c – критичний тиск та температура відповідно. Справді, записавши зведене рівняння Ван-дер-Ваальса та розклавши його в ряд околі критичної точки, отримаємо наступний вираз:

$$\frac{p - p_c}{p_c} \approx -\frac{3}{2} \tau^3 + 4\tau - 6\tau\phi + 9\tau\phi^2 - \frac{27}{2} \phi^3 \tau, \quad (10)$$

$$\text{де } \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \phi = \frac{V - V_c}{V_c}.$$

У цьому випадку, як і в теорії Ландау, форма кривої співіснування в околі критичної точки визначається індексом β : $\phi \sim (-\tau)^\beta$, причому в теорії Ван-дер-Ваальса критичний індекс кривої співіснування дорівнює $\frac{1}{2}$.

Реалізуючи теорію Ландау за допомогою першого та другого рівняння Дітерічі, для цієї границі можна знайти, що $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} \rightarrow \frac{p_c}{T_c}$ та $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} \rightarrow 5 \frac{p_c}{T_c}$ відповідно.

Знайдемо значення похідної $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc}$ в околі критичної точки за допомогою теорії масштабних перетворень. Згідно з флуктуаційною теорією фазових переходів розглянемо довільну скалярну величину $A_n(\vec{x})$, що зазнає флуктуацій, та спряжене до неї зовнішнє поле $h_n(\vec{x})$, де $\vec{x}$ – просторова змінна. З цими величинами пов'язаний додатковий член у флуктуаційному гамільтоніані $\delta H_n = -\int h_n(\vec{x}) A_n(\vec{x}) d\vec{x}$, обезрозміреному на kT_c . При цьому системі приписують гамільтоніан, який співпадає з відповідним термодинамічним потенціалом. Такий гамільтоніан описує поведінку системи в тому розумінні, що він дає правильні середні значення термодинамічних величин при застосуванні відповідної функції розподілу.

Вираз для δH_n повинен залишатися інваріантним відносно масштабних перетворень з будь-яким масштабним фактором λ :

$$A_n(\lambda x) \rightarrow \lambda^{-\Delta_n} A_n(x); \quad (11)$$

якщо одночасно накласти наступні умови масштабування на поля h_n : $h_n \rightarrow \lambda^{-\Theta_n} h_n$. При цьому очевидно, що відповідні масштабні розмірності Δ_n та Θ_n в сумі повинні складати розмірність простору d .

Згідно з теорією масштабних перетворень, будь-яку скалярну термодинамічну величину, що зазнає флуктуацій в даному ансамблі, можна розкласти по базису таких величин $A_n(\vec{x})$, що є власними функціями оператора розтягу з масштабними розмірностями Δ_n (11).

Нехай A_1 – величина з найменшим індексом Δ_1 в алгебрі величин, що зазнають флуктуацій, для системи рідина-пара, A_2 – наступна за розмірністю (Δ_2) величина алгебри. Введемо локальну безрозмірну густину ентропії $\sigma(\vec{x})$ згідно з виразом:

$$\frac{1}{V_c} \cdot \int \sigma(\vec{x}) d\vec{x} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (12)$$

де G – обезрозмірений на kT_c термодинамічний потенціал Гіббса.

Тоді, обмежившись двома величинами, що флуктують найсильніше, тобто відносним об'ємом та густиною ентропії, запишемо співвідношення алгебри величин, що флуктують, для ϕ та густини ентропії $\tilde{\sigma} = \sigma - \sigma_c$:

$$\begin{aligned} \phi &= A_1 + bA_2, \\ \sigma &= aA_1 + A_2. \end{aligned} \quad (13)$$

Показано [7], що наявність в розкладах (13) других доданків означає врахування асиметрії кривої співіснування. Поля h_1 і h_2 , спряжені до $A_1(\vec{x})$ та $A_2(\vec{x})$, є

$$\text{лінійними комбінаціями величин } \tau \text{ і } \pi = \frac{p - p_c}{p_c}:$$

$$\begin{aligned} h_1 &= a \cdot \tau - \pi; \\ h_2 &= \tau - b \cdot \pi; \end{aligned} \quad (14)$$

і є, очевидно, аналогами τ та напруженості магнітного поля h у феромагнітному переході поблизу точки Кюрі. Таким чином, використавши співвідношення подібності, отримаємо

$$\begin{aligned} \langle A_1 \rangle &= h_2^\beta \cdot f(k_n), \\ \langle A_2 \rangle &= h_2^{1-\alpha} \cdot g(k_n), \end{aligned} \quad (15)$$

де $k_n = \frac{h_1}{h_2^{\beta+\gamma}}$, $f(k)$ та $g(k)$ – деякі універсальні функції, $\langle \rangle$ – середнє з функцією розподілу, яка визначається флуктуаційним гамільтоніаном, α , β та γ – критичні індекси ізохорної теплоємності, кривої співіснування та ізотермічної стисливості відповідно.

Крива співіснування рідина-пара поблизу критичної точки в змінних (π, τ) задаватиметься рівнянням

$$h_1 = a \cdot \tau - \pi = 0, \quad \tau < 0, \quad (16)$$

При цьому, очевидно, що $h_2 = (1 - ab) \cdot \tau$. Отже, використавши (13) та (15), отримаємо рівняння стану в наступному вигляді:

$$\phi = h_2^\beta f(k_n) + b h_2^{1-\alpha} g(k_n). \quad (17)$$

Для напіврізниць об'єму та ентропії рідини та пари запишемо наступні співвідношення:

$$\frac{1}{2}(V_g - V_l) = V_c \cdot f(0)(1 - ab)^\beta (-T)^\beta, \quad (18)$$

$$\frac{1}{2}(s_g - s_l) = \frac{1}{2}k(\sigma_g - \sigma_l) = akf(0)(1 - ab)^\beta (-T)^\beta,$$

Зазначимо, що існування прихованої теплоти переходу рідина-пара $r_s = (s_g - s_l)T$ свідчить про те, що коефіцієнт a в розкладі (13) має ненульове значення.

Підставляючи отримані співвідношення (18) в рівняння Клапейрона-Клаузіуса, отримаємо вираз для шуканої похідної:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} = \frac{2 \cdot af(0)(1 - ab)^\beta (-T)^\beta \cdot kN}{2f(0)(1 - ab)^\beta (-T)^\beta \cdot V_c N} = k \frac{a}{V_c}. \quad (19)$$

Як вже було сказано, безрозмірна величина a приймає ненульове значення, до того ж очевидно, що вона не є сингулярною в критичній точці, оскільки всю масштабну розмірність вже перебрав на себе множник A_l в формулі (13). З'ясуємо зміст сталої a в формулі (14). З рівняння для кривої співіснування поблизу критичної точки (16) видно, що a – не що інше, як:

$$ap_c V_c^0 = T_c \left(\frac{\mu - \mu_c}{T - T_c} \right)_{cc} + s_c^0 T_c; \quad (20)$$

де $\mu = \mu_l(p, T) = \mu_g(p, T)$ – значення хімічного потенціалу молекул рідини та пари на кривій співіснування цих фаз.

Отже, остаточно при наближенні до критичної точки вздовж кривої співіснування маємо:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc} = \frac{kT_c}{p_c (V_c^0)^2} \left(\left(\frac{\mu - \mu_c}{T - T_c} \right)_{cc} + s_c^0 \right) = \frac{kT_c}{p_c (V_c^0)^2} \left(\lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{d\mu}{dT} \right)_{cc} + s_c^0 \right) \quad (21)$$

Підкреслимо, що вираз (21) можна безпосередньо отримати, якщо записати приріст хімічного потенціалу в змінних (p, T) . Враховуючи аналіз поведінки похідної

$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{cc}$ при наближенні до критичної точки можна зро-

бити висновок, що похідна $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{cc}$ приймає скінчене ненульове значення в критичній точці.

Повернемося до визначення температурної залежності δ_T – поправки Толмена за допомогою виразів (7) та (8). Отже, враховуючи, що, згідно з теорією масштабних перетворень, похідна тиску по температурі в критичній точці на кривій співіснування (як і на ізохорі) є скінченною і відмінною від нуля, легко бачити, що у виразі (8) перший та другий доданки поблизу критичної точки мають асимптоти $\sim (-T)^{-\gamma-1}$ та $\sim (-T)^{-2\gamma-\beta}$ відповідно, тобто другий доданок поблизу критичної є точки головним. Тоді перший та другий доданки в дужках формули (7) матимуть асимптоти $\sim (-T)^{-\gamma}$ та $\sim (-T)^{-\beta\delta}$. Використавши відоме співвідно-

шення між критичними показниками $-\gamma = -\beta(\delta - 1)$, для δ_T – поправки Толмена отримаємо:

$$\delta_T \sim (-T)^{-\gamma-\beta} \sigma_\infty = (-T)^{-\beta\delta} \sigma_\infty. \quad (22)$$

Враховуючи, що в критичній точці коефіцієнт поверхневого натягу прямує до нуля за законом

$$\sigma_\infty \sim (-T)^{(d-1)v} \sim (-T)^{2-\alpha-v} = (-T)^{\gamma+2\beta-v}, \quad (23)$$

де v – критичний індекс радіусу кореляції, для δ_T – поправки Толмена в тривимірному просторі можна остаточно записати відповідне скейлінгове співвідношення [8]

$$\delta_T \sim (-T)^{\gamma+2\beta-v-\beta} = (-T)^{-(v-\beta)}, \quad (24)$$

де показник степені приблизно складає $v - \beta \approx 0,32$.

Таким чином, так як $v - \beta > 0$, δ_T – поправка Толмена в критичній точці є сингулярною, що підтверджується результатами експериментів [9]. Тому її необхідно враховувати поблизу критичної точки. Зауважимо, що сингулярну поведінку коефіцієнту поверхневого натягу можна пов'язати з "негладкістю" поверхні крапліни, з чим пов'язано утворення кластерів типу "морської водорості" з фрактальною розмірністю поверхні, а не компактних тривимірних сферичних утворень [10].

Висновки. Отже, врахування асиметрії кривої співіснування рідина-пара в теорії масштабних перетворень дозволяє адекватно описати поведінку цієї кривої в околі критичної точки. Крім того, похідна $\frac{dp}{dT}$ на кривій

співіснування за умови $T \rightarrow T_c$ приймає скінчене ненульове значення, а поведінка δ_T – поправки Толмена в околі критичної точки на кривій співіснування описується скейлінговим співвідношенням з критичним індексом, який дорівнює $\beta - v$.

1. Jenkovszky L.L., Kampfer B., Sysoev V.M. Bubble free energy in a first-order phase transition. – K.: Preprint ITP-92-51E. – 1992. – 16 p.
2. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. – 1949. – Vol. 17, No 3. – P. 333–337.
3. Роулінсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. – М.: 1986. – 417 с.
4. Jenkovszky L.L., Kampfer B., Sysoev V.M. Bubble free energy during the confinement transition // Ядерная физика. – 1994. – Т. 57, № 8. – С. 1507–1509.
5. Булавин Л.А., Грехов А.А., Сысоев В.М. Определение δ – поправки Толмена с помощью уравнения состояния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1998. – № 4. – С. 74–77.
6. Marchuk O.S., Sysoev V.M. Influence of the drops size on the coefficient of surface tension in a wide ranges and temperatures along the coexisting curve // J. Mol. Liq. – 2003. – № 105/2-3. – P. 121–125.
7. Gavryushenko D.A., Kalikhman K.G., Sysoev V.M. Peculiarities of the liquid-gas coexistence curve and the δ – correction near the critical Point // Ukr. Journ. of Phys. – 2008. – Vol. 53, No 6. – P. 542–546.
8. Gavryushenko D.A., Kravchuk K.G., Sysoev V.M. The surface tension and Tolman δ – orrection of liquid droplets near the critical point // Physics of liquid matter: modern problems: Proc. 4th Int. conf., Kyiv, 2008. – Kyiv, 2008. – P. 133.
9. Yermakov G.V. // High-temperature thermophysics. – 1978. – № 16.
10. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. – М.: 1973. – 276 с.

Надійшла до редакції 15.06.12

УДК 536.75; 538.9

Д. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., К. Тарадій, студ.

МЕТОД БОГОЛЮБОВА В ТЕОРІЇ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Для розрахунку термодинамічних характеристик і аналізу структурних властивостей багатокомпонентних систем необхідно знати кореляційні функції відповідного порядку таких систем. Ланцюжок рівнянь ББГКІ може бути побудований і для таких систем. В роботі одержані відповідні рівняння для кореляційних функцій другого і третього порядку і показана схема ланцюжка рівнянь.

In order to evaluate macroscopic observables and to analyze structural properties of multi-component systems it is required to know the correlative functions of corresponding order. The BBGKI chain of equations can be constructed in case of presence of many components. The afforested equations for the correlative function were evaluated for correlative functions of the second and the third order and the scheme of the equations chain is shown.

Дослідження рівноважних термодинамічних та структурних особливостей рідинних багатокомпонентних систем потребує послідовного врахування як ентропійних, так і енергетичних внесків у відповідні термодинамічні потенціали [1]. Для визначення зміни термодинамічних властивостей розчину відносно базової рідини необхідно знати кореляційні функції s -го порядку $F_s^{i_1, \dots, i_k, \dots, i_n}$, де i_k – номер сорту частинок ($k \leq n$ – кількість компонентів розчину). За відомих кореляційних функцій відповідного порядку можна знаходити віріальні коефіцієнти порівнюючи рівняння стану системи у вигляді віріального ряду з віріальною теоремою [2]. Аналогічним чином віріальні коефіцієнти можуть бути знайдені і для багатокомпонентних систем.

В даній роботі проводиться аналіз зміни структурних властивостей системи шляхом розрахунку різниці кореляційних функцій однокомпонентної системи $F_s^{i_k}$, яка складається з частинок i -го сорту, і кореляційних функцій багатокомпонентної системи $F_s^{i_1, \dots, i_k, \dots, i_n}$. Розглянемо кореляційну функцію другого порядку двокомпонентної системи [3]:

$$F_2^{ij}(r_1^{(1)}, r_1^{(2)}) = V^2 \int \prod_{i=1}^{N_1} \prod_{j=1}^{N_2} e^{-\frac{\Phi(r_1^{(1)}, r_1^{(2)})}{kT}} \prod_{i,j=1}^{N_1} e^{-\frac{\Phi(r_1^{(1)}, r_1^{(1)})}{kT}} \prod_{i,j=1}^{N_2} e^{-\frac{\Phi(r_1^{(2)}, r_1^{(2)})}{kT}} \times \\ \times dr_2^{(1)} \dots dr_{N_1}^{(1)} dr_2^{(2)} \dots dr_{N_2}^{(2)} \quad (1)$$

для того, щоб представити цю кореляційну функцію через кореляційні функції відповідних однокомпонентних систем необхідно згрупувати змінні таким чином, щоб можна було окремо зінтегрувати по $r_2^{(1)}, \dots, r_{N_1}^{(1)}$, а потім $r_2^{(2)}, \dots, r_{N_2}^{(2)}$. Але завдяки наявності взаємодії між частинками першого і другого компонентів цього зробити неможливо, тобто неможливо розбити $\prod_{i,j=1}^{N_1} e^{-\frac{\Phi(r_1^{(1)}, r_1^{(1)})}{kT}}$ на множники, що містять координати частинок тільки першого та тільки другого сортів відповідно.

Для того, щоб відокремити у виразі (25) координати змінних, що відповідають координатам частинок різних сортів, розглянемо випадок розчинів, в яких енергія взаємодії між частинками різних компонентів системи є малою у порівнянні з kT . Тоді, розкладаючи відповідну експоненту в ряд Тейлора:

$$e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \Phi_{ab}(r_i^{(1)}, r_j^{(2)})} = 1 - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \Phi_{ab}(r_i^{(1)}, r_j^{(2)}) + \dots, \quad (26)$$

Вираз (25) можна переписати у вигляді:

$$F_2(r_1^{(1)}, r_1^{(2)}) = 1 - \frac{1}{kT} \left\{ \Phi_{ab}(r_1^{(1)}, r_1^{(2)}) F_1^{(1)}(r_1^{(1)}) F_1^{(2)}(r_1^{(2)}) + \right. \\ \left. + \rho_2 F_1^{(1)}(r_1^{(1)}) \int F_2^{(2)}(r_1^{(2)}, r_2^{(2)}) \Phi(r_1^{(1)}, r_2^{(2)}) dr_2^{(2)} + \right. \\ \left. + \rho_1 F_1^{(2)}(r_1^{(2)}) \int F_2^{(1)}(r_1^{(1)}, r_2^{(1)}) \Phi(r_1^{(2)}, r_2^{(1)}) dr_2^{(1)} + \right. \\ \left. + \rho_1 \rho_2 \int F_2^{(2)}(r_1^{(2)}, r_2^{(2)}) F_2^{(1)}(r_1^{(1)}, r_2^{(1)}) \Phi(r_1^{(1)}, r_2^{(2)}) dr_2^{(1)} dr_2^{(2)} \right\} \quad (27)$$

Таким чином, у застосованому наближенні кореляційну функцію другого порядку такої системи можна подати у вигляді виразу, що містить кореляційні функції першого і другого порядків відповідних однокомпонент-

них систем. Зазначений розклад можна продовжувати і за наступними порядками малості за потенціалом взаємодії між частинками різних компонентів. Тоді кореляційні функції багатокомпонентної системи можна подати у вигляді ряду по степенях потенціалу взаємодії між компонентами через відповідні кореляційні функції однокомпонентних систем, включаючи і кореляційні функції більш високих порядків. Фактично, цей наближений метод базується на розв'язанні ланцюжка Боголюбова для знаходження кореляційних функцій однокомпонентних систем подальшого представлення через них потрібних кореляційних функцій багатокомпонентної системи.

Цілком очевидно, однак, що зроблене нами наближення працює далеко не завжди. Тому необхідно одержати рівняння, аналогічні рівнянням Боголюбова для знаходження кореляційних функцій багатокомпонентної системи. Для цього обчислимо похідну $\frac{\partial F_2^{ab}}{\partial r_1^a}$

$$\frac{\partial F_2^{ab}}{\partial r_1^a} = -\frac{1}{\beta} \left\{ 2\rho_1 \int \frac{\partial \Phi_a(r_1^a, r_2^a)}{\partial r_1^a} F_3(r_1^a, r_2^a, r_1^b) dr_2^a + \right. \\ \left. + \frac{\partial \Phi_{ab}(r_1^a, r_1^b)}{\partial r_1^a} F_2(r_1^a, r_1^b) + \right. \\ \left. + \rho_2 \int \frac{\partial \Phi_{ab}(r_1^a, r_2^b)}{\partial r_1^a} F_3(r_1^a, r_1^b, r_2^b) dr_2^b \right\} \quad (28)$$

Отримане рівняння містить кореляційні функції третього порядку, які містять дві координати частинок одного сорту і одну координату частинки другого сорту. Аналогічно можна знайти рівняння для кореляційної функції третього порядку:

$$\frac{\partial F_3(r_1^a, r_2^a, r_1^b)}{\partial r_1^a} = -\frac{1}{\beta} \left\{ F_3(r_1^a, r_2^a, r_1^b) \frac{\partial \Phi_a(r_1^a, r_2^a)}{\partial r_1^a} + \right. \\ \left. + \rho_1 \int \frac{\partial \Phi_a(r_1^a, r_3^a)}{\partial r_1^a} F_4(r_1^a, r_2^a, r_3^a, r_1^b) dr_3^a + \right. \\ \left. + \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r_1^a} F_3(r_1^a, r_2^a, r_1^b) + \rho_2 \int F_4(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b) \frac{\partial \Phi_{ab}(r_1^a, r_2^b)}{\partial r_1^a} dr_2^b \right\} \quad (29)$$

Аналогічні функції, вищі на порядок містять і рівняння для кореляційної функції третього порядку. Рівняння для кореляційної функції 4 порядку має вигляд:

$$\frac{\partial F_4(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b)}{\partial r_1^a} = -\frac{1}{\beta} \left\{ \frac{\partial \Phi(r_1^a, r_2^a)}{\partial r_1^a} F_4(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b) + \right. \\ \left. + \frac{\partial \Phi_{ab}(r_1^a, r_1^b)}{\partial r_1^a} F_4(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b) + \right. \\ \left. + \frac{\partial \Phi_{ab}(r_1^a, r_2^b)}{\partial r_1^a} F_4(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b) + \right. \\ \left. + \rho_1 \int \frac{\partial \Phi_a(r_1^a, r_3^a)}{\partial r_1^a} F_5(r_1^a, r_2^a, r_3^a, r_1^b, r_2^b) dr_3^a + \right. \\ \left. + \rho_2 \int \frac{\partial \Phi_a(r_1^a, r_3^a)}{\partial r_1^a} F_5(r_1^a, r_2^a, r_1^b, r_2^b, r_3^b) dr_3^b \right\}$$

Таким чином розгалуження ланцюга рівнянь для двокомпонентної системи зображене на рис. 1.

F_2^{ab}	F_3^{aab}	F_4^{aabb}	F_5^{aaabb}
			F_5^{aabbb}
		F_4^{aaab}	F_5^{aaaab}
			F_5^{aaabb}
	F_3^{abb}	F_4^{aabb}	F_5^{aabbb}
			F_5^{aaabb}
		F_4^{abbb}	F_5^{abbbb}
			F_5^{aabbb}

Рис. 1. Розгалуження ланцюга рівнянь для двокомпонентної системи

Аналогічним чином розгалуження відбувається і у системах з більшою кількістю компонент, з тією відмінністю, що для n – компонентної системи, рівняння для кореляційної функції порядку s містить n кореляцій-

них функції порядку $s+1$, кожна з яких одержується з розглядуваної кореляційної функції порядку s шляхом додавання до її аргументів ще одної координати частинки кожного сорту відповідно.

Висновки та одержані результати. Було одержано рівняння Боголюбова для визначення кореляційних функцій другого і третього порядку двокомпонентної системи. Було показано яку структуру має відповідний ланцюг рівноважних рівнянь для кореляційних функцій багатокомпонентних систем. Було показано, які кореляційні функції багатокомпонентної системи необхідні для розв'язання одержаного ланцюга рівнянь. Одержані результати, за умови фізично вірного обриву ланцюга рівнянь, дозволяють обчислювати основні макроскопічні характеристики системи. Зокрема, одержувати рівняння стану багатокомпонентної системи у вигляді віріального ряду.

1. Боголюбов Н.Н., Петрина Д.Я., Хацет Б.И., Математическое описание состояния классических систем на основе формализма канонического ансамбля / ТМФ – Том I, № 2, ноябрь 1969 г. 2. Фишер Й.З. Статистическая Теория Жидкостей / Иосиф Залманович Фишер – М.: Наука, 1970. – 216 с. 3. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / Николай Николаевич Боголюбов – Л. ОГИЗ, 1949. – 117 с.

Надійшла до редакції 26.06.12

УДК 538.9

Д. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., П. Якунов, асп.

ВИПАРОВУВАННЯ НЕОДНОРІДНОГО БІНАРНОГО РОЗЧИНУ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ РОЗШАРУВАННЯ

Для теоретичного дослідження випаровування неоднорідного бінарного розчину був використаний вираз для просторової залежності хімічного потенціалу цього розчину. Розглядався розчин, що знаходиться в плоскопаралельній системі з пристінковим потенціалом та у гравітаційному полі. В результаті було знайдене значення зсуву точки фазової рівноваги поблизу критичної точки розшарування. Показано, що кореляційні ефекти, що існують поблизу критичної точки розшарування розчину, суттєво впливають на процес випаровування компонентів цього розчину.

For the theoretical study of non-uniform binary solution evaporation the expression for spatial dependence of chemical potential of this solution was used. The solution contained in flat pore with wall potential and in gravitation field was considered. The value of the phase equilibrium point shift at the vicinity of critical point of demixing was found as a result. Correlative effects existing near the critical point of the solution demixing were shown to influence considerably on the evaporation of components of this solution.

Вступ. На сьогодні існує багато теоретичних і експериментальних даних що стосуються вивчення процесів випаровування неоднорідних рідинних систем. Результати досліджень вказують на залежність випаровування в подібних випадках від процесів, що відбуваються в рідині. Зокрема, на нього можуть вплинути кореляційні ефекти, що виникають поблизу критичної точки в об'ємі системи і зумовлюють її неоднорідність. Таким чином, дослідження випаровування в подібних випадках є частиною більш широкої проблеми – поведінки неоднорідних термодинамічних систем.

Сьогодні прикладається багато зусиль для побудови загальної теорії, яка була б здатна дати опис таких систем. Зокрема, побудовано теорію скейлінгу обмежених систем [7], розглянуто скейлінгові закони та універсальність критичних явищ у присутності зовнішнього поля [10], проведена перевірка застосовності наявних теорій з допомогою комп'ютерного моделювання методом Монте-Карло [10]. Також було досягнуто успіхів в експериментальному вивченні таких систем [8, 9].

В даній роботі проводиться теоретичне дослідження випаровування неоднорідного бінарного розчину. Оскільки для вивчення контакту розчину зі стінкою необхідно знати термодинамічні характеристики розчину, зокрема

його хімічний потенціал, в роботі використані результати, описані нами в [3].

Хімічний потенціал бінарного розчину. В роботі [1] нами був запропонований фундаментальний підхід, що описує поведінку однокомпонентної неоднорідної системи. У роботах [2, 3] даний формалізм було узагальнено на випадок двокомпонентної системи, в результаті чого було отримане рівняння розподілу концентрації бінарного розчину в обмеженій системі. В даній статті ці результати будуть використані для дослідження випаровування бінарного розчину.

Для опису термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо гратчасту модель рідини. Ми будемо розглядати систему з кубичною решіткою, у якій вздовж вісі Oz діє зовнішнє поле $u(z)$, крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому z може змінюватись в межах $[-L, L]$. Така ситуація реалізується в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоско паралельними стінками, біля яких діє пристінковий потенціал, у відсутності гравітаційного поля. В роботі [1] було показано, що ця модель дозволяє отримати такий вираз для $u_{BA}(z)$ – потенціальної енергії частинок бінарного розчину в зовнішньому полі:

$$u_{BA}(z) = \mu_0 - \mu(z) + \Delta\mu_{cor}(z) \quad (1)$$

де $\Delta\mu_{cor}$ – внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду.

В роботі [1] це рівняння було розв'язане в наближенні плавної неоднорідності [5] для випадку плоскопаралельної пори з експоненціальним пристінковим потенціалом. В результаті було отримано такий вираз для просторової залежності хімічного потенціалу:

$$\begin{aligned} \Delta\mu(z) = & A\kappa^2 e^{-\kappa L} \left[(B_{BA1} + B_{BA2}) \left(-\frac{\kappa}{\kappa^2 - \kappa^2} \frac{1}{\text{sh } \kappa L} \text{ch } \kappa z + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{\kappa^2 - \kappa^2} \text{ch } \kappa z + \frac{1}{\kappa \kappa^2 L} \text{sh } \kappa L \right) + \right. \\ & \left. + (B_{BA1} - B_{BA2}) \left(-\frac{\kappa}{\kappa^2 - \kappa^2} \frac{1}{\text{ch } \kappa L} \text{sh } \kappa z + \frac{1}{\kappa^2 - \kappa^2} \text{sh } \kappa z \right) \right] + \\ & + A m_{0BA} g \left(z - \frac{1}{\kappa \text{ch } \kappa L} \text{sh } \kappa z \right) \end{aligned} \quad (2)$$

В даній роботі ми використаємо отриманий результат для дослідження процесу випаровування.

Випаровування неоднорідного розчину. Розглянемо бінарний розчин, що знаходиться в контакті з газовою фазою. Нехай один з компонентів цього розчину може випаровуватись. Якщо дана система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги, хімічний потенціал розчиненої речовини буде рівним хімічному потенціалу цієї речовини в газовій фазі. Очевидно, що зміна хімічного потенціалу розчину призведе до зсуву температури фазового переходу рідина-газ (рис. 1) [4]. Так, з рисунку можна бачити, що при зміні хімічного потенціалу рідкої фази 2-2' відбувається зміщення точки перетину графіків хімічного потенціалу рідини та газу, яка визначає температуру фазового переходу.

Розглянемо випадок, коли розчин є неоднорідним, а отже просторова залежність його хімічного потенціалу залежить від координати. Така ситуація може мати місце, якщо розчин в системі знаходиться поблизу критичної точки розшарування. Таким чином ми будемо розглядати вплив критичної точки розшарування розчину на фазовий перехід рідина-газ цього ж розчину.

Знайдемо зміну температури фазового переходу рідина-газ при наближенні до критичної точки розшарування розчину. Для цього нам потрібно знати залежність хімічного потенціалу від температури для рідкої та газової фази. Якщо розглянути лінійне наближення функцій хімічного потенціалу, то можна отримати очевидне співвідношення для зсуву температури:

$$\Delta T(z, T) \approx \frac{\Delta\mu_p(z, T)}{\left. \frac{d\mu_g(T)}{dT} \right|_{T=T_c} - \left. \frac{\partial\mu_p(z, T)}{\partial T} \right|_{T=T_c}} \quad (3)$$

де μ_g , μ_p – хімічний потенціал газу і розчину відповідно, $\Delta\mu_p$ – зміна хімічного потенціалу розчину внаслідок впливу критичної точки розшарування, T_c – критична температура розшарування розчину.

Зауважимо, що оскільки хімічний потенціал розчину залежить від координати, зміна температури фазового переходу рідина-газ також буде відрізнятися в різних точках системи.

Використаємо для хімічного потенціалу газу вираз для ідеального газу, а для розчину – формулу (2). Нехай розчин знаходиться в обмеженому об'ємі у вигляді плоскопаралельної пластини з симетричним експоненціаль-

ним пристінковим потенціалом. В цьому випадку ми можемо отримати просторову залежність зсуву точки фазової рівноваги в даній системі. Відповідні дані наведено на рис. 1. Можна бачити, що при наближенні до критичної точки розшарування розчину точка фазової рівноваги в більшій частині системи змінюється приблизно на 0,3 К. При цьому поблизу границь системи зміна температури може досягати 1 К, причому товщина цієї області визначається не радіусом дії пристінкових сил, а радіусом кореляції ξ . Таким чином, ми можемо спостерігати суттєвий вплив процесів, що протікають в розчині, на випаровування його компонентів.

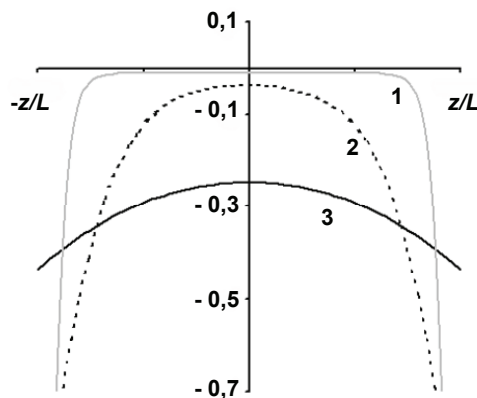


Рис. 1. Залежність зсуву точки фазової рівноваги в системі, в якій діють пристінкові сили, від координати при різних значеннях радіуса кореляції в розчині:

1 – $\xi = 3 \cdot 10^{-7}$, 2 – $\xi = 10^{-6}$, 3 – $\xi = 5 \cdot 10^{-6}$

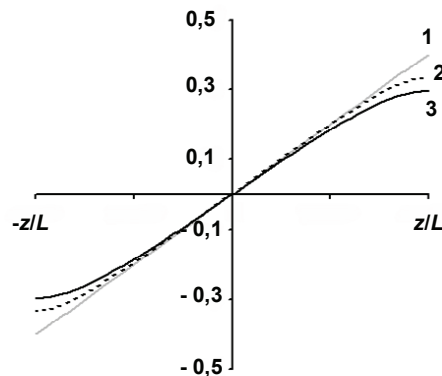


Рис. 2. Залежність зсуву точки фазової рівноваги в системі, що знаходиться в гравітаційному полі, від координати при різних значеннях радіуса кореляції в розчині: 1 – $\xi = 3 \cdot 10^{-7}$, 2 – $\xi = 10^{-6}$, 3 – $\xi = 5 \cdot 10^{-6}$

Розглянемо тепер систему з ідеальними стінками, яка знаходиться в гравітаційному полі, і використаємо відповідну формулу для просторової залежності хімічного потенціалу розчину. На рис. 2 наведено координатну залежність зсуву температури фазового переходу рідина-газ в такій системі. Наведені дані вказують на те, що під дією гравітації температура фазового переходу рідина-газ змінюється у всьому об'ємі системи, причому в одній її частині збільшується, а в іншій зменшується. При цьому максимальний зсув температури становить до 0,4 К. Також можна бачити, що наближення критичної точки в такій системі зменшує зсув температури, а отже і вплив гравітації на таку систему.

Отримані результати вказують на залежність процесу випаровування компонентів неоднорідного бінарного розчину від характеру неоднорідності системи. Зокрема,

кореляційні ефекти, що виникають поблизу критичної точки розшарування розчину змінюють просторову залежність хімічного потенціалу розчину, а це в свою чергу призводить до зсуву точки фазової рівноваги рідина-пара цієї системи. Результати вказують, що в подібних системах величина цього зсуву залежить від координати, причому в різних областях системи вона може мати різний знак.

1. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоев В.М. Профиль плотности флюида в плоскопараллельной поре с неидеальными стенками в гравитационном поле // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78 (11). – С. 2039–2042. 2. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоев В.М., Якунов Л.А. Просторовий розподіл компонентів бінарної суміші в плоскій порі з несиметричним пристінковим потенціалом // Доповіді Академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 78–83. 3. Булавин Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сисоев В. М., Якунов П. А. Расчет химического потенциала компонентов

бинарного раствора в плоскопараллельной поре // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84 (2). – С. 1–4. 4. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоев В.М. Молекулярна фізика: Підручник – К. – 2006. 5. Лакоза Е.Л., Сисоев В.М., Чалый А.В. Критические флуктуации во внешних полях // ЖЭТФ. – 1973 – Т. 65 (2). 6. Adamson A.W., Gast A.P. Physical chemistry of surfaces. – New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997. 7. Au-Yang H., Fisher M. Wall effects in critical systems. Scaling in Ising model // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1980. – Vol. 21 (9). – P. 3956–3970. 8. Law B. Wetting, adsorption and surface critical phenomena // Progress in Surface Science. – 2001. – Vol. 66 (6–8). – P. 159–216. 9. Liu A., Fisher M. Universal critical adsorption profile from optical experiments // Phys. Rev. A. – 1989. – No 40 (12). – P. 7202–7221. 10. Maciolek A., Evans R., Wilding N. Effects of weak surface fields on the density profiles and adsorption of a confined fluid near bulk criticality // J. Chem. Phys. – 2003. – No 119. – P. 8663. 11. Sengers J., Leeuwen J. van Gravity effects on the correlation length in gases near the critical point // Physica A. – 1986. – No 138A. – P. 1–21.

Надійшла до редакції 20.06.12

УДК 535-94

І. Захарченко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., В. Кошеленко, наук. співроб., О. Крилов, аспір., С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук., старш. наук. співроб., Л. Робур, канд. фіз.-мат. наук., доц.

РЕФРАКТОМЕТР НА БАЗІ ІНТЕРФЕРОМЕТРА ЖАМЕНА

Побудована функція, яка в явному вигляді зв'язує просторову геометрію системи інтерференційних смуг з керуваними параметрами інтерферометра Жамена. Отримано зв'язок кутового положення компенсатора Жамена з внеском в оптичну різницю ходу спряжених променів. Проаналізована роль дисперсії при формуванні білої смуги, яка вказує на положення нульового порядку в системі інтерференційних смуг монохроматичного світла.

The function which directly connects spatial geometry of the interference pattern with controlled parameters of Jamin interferometer is constructed. The connection of angular position of Jamine compensator with introduced phase which changes optical pass difference is obtained. The influence of dispersion on formation of white band which indicates the position of zero order in interference pattern is analyzed.

Інформацію про рефрактометр на базі інтерферометра Жамена можна знайти у багатьох джерелах, наприклад [2], [3], [4]. Але інформація про інтерферометр, як правило, неповна (можливо, з комерційних міркувань чи з нашої неспроможності її знайти), а то й хибна, на що вказано, наприклад, в роботі [1]. Метою роботи є побудова функції, що об'єктивно залежить від багатьох контрольованих параметрів, які керують інтерференційною картиною. Цікавим здається аналіз інтерференційної

картини в околі "білої" смуги, яка визначає положення нульового порядку в інтерференційній картині монохроматичного світла, що використовується при вимірюваннях із застосуванням інтерферометра Жамена.

Рефрактометр на базі інтерферометра Жамена складається з освітлювального блоку, двох однакових плоско-паралельних пластин G_1 та G_2 двокамерної вимірювальної кювети (ВДК) та компенсатора Жамена (КЖ), рис. 1.

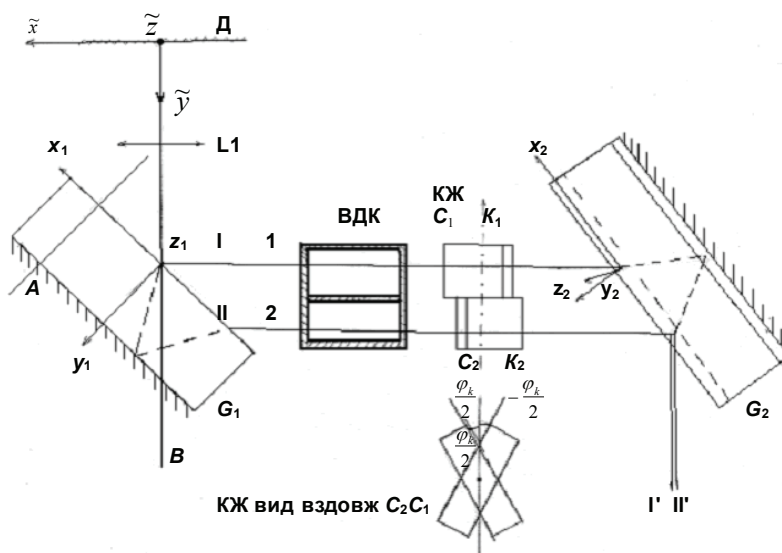


Рис. 1. Оптична схема інтерферометра Жамена; Д – джерело розсіяного світла; $(\tilde{o}, \tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ – система координат джерела; L1 – освітлююча лінза; G_1, G_2 – пластини інтерферометра; (o_1, x_1, y_1, z_1) – система координат зв'язана з пластиною G_1 ; ВДК – вимірювальна двокамерна кювета; 1, 2 – камери кювети; КЖ – компенсатор Жамена; ϕ_k – кут між пластинами компенсатора Жамена; (o_2, x_2, y_2, z_2) – система координат зв'язана з пластиною G_2 ; I', II' – спряжені пучки випромінювання, що інтерферують

Освітлювальний блок складається з джерел монохроматичного та "білого" (з широкою спектральною смугою) світла, протяжного джерела розсіяного світла, що знаходиться у фокальній площині освітлювальної лінзи. У такому випадку лінза є джерелом плоских хвиль, що розповсюджуються вздовж оптичних осей лінзи. У подальшому, прямі, що з'єднують точки протяжного джерела світла з центром лінзи, будемо називати *променями*. Інакше, *промені* – це осі симетрії плоских хвиль, що розповсюджуються від лінзи до пластини G_1 .

Плоско-паралельні пластини G_1 та G_2 зроблені з одного матеріалу з показником заломлення n та мають однакову товщину d . Товщина d вибирається такою, щоб пучки променів між пластинами повністю розділялися в просторі і кожен пучок проходив крізь одну з двох кювет з досліджуваними речовинами. Зовнішні (якщо дивитися по ходу променів) грані пластин – дзеркальні.

Компенсатор Жамена складається з двох плоско-паралельних пластин K_1 та K_2 товщиною h , з показником заломлення n_k , повернутих відносно одна другої навколо осі обертання компенсатора (або паралельної їй прямої) на малий кут ϕ_k .

Звичайно використовують 45-градусну схему розташування оптичних елементів приладу. Така схема визначається наступним чином:

1. Вісь (C_2 , C_1) обертання компенсатора Жамена повинна перетинати пластину G_1 під кутом 45° .

2. Головна оптична вісь освітлювальної лінзи має бути паралельна вісі обертання компенсатора Жамена (C_2 , C_1).

3. Пластини G_1 , G_2 не паралельні.

"Робочими" *променями* будемо називати промені, що виходять з точок розсіюючого шару, належать області перетяжки освітлювальної лінзи і знаходяться недалеко від головної оптичної вісі в фокальній площині лінзи. Ці промені після взаємодії з пластиною G_1 , досліджуванім об'єктом, компенсатором Жамена і пластиною G_2 , формують в фокальній площині об'єктива зорової труби точки, з яких складаються інтерференційні полоси. "Робочі" *промені* – це частина променів параксимального пучка променів від лінзи до пластини G_1 . У подальшому замість слів "робочі" *промені* будемо використовувати слово *промені*.

Частина променя, отриману відбиванням від передньої грані пластини G_1 , будемо називати променем I. Частина променя, що заломлюється на передній грані пластини G_1 (кут заломлення β_1), відбивається від задньої дзеркальної поверхні G_1 і виходить з пластини паралельно променю I, будемо називати променем II. Промені I та II утворюють когерентну і рознесену в просторі *спряжену* пару. Отже, будь-який промінь після взаємодії з пластиною G_1 перетворюється на *спряжену* пару.

Частина променя I, яка заломлюється на передній грані пластини G_2 (кут заломлення β_2), відбивається від задньої дзеркальної поверхні G_2 та виходить з пластини, назовемо променем I'.

Частина променя II, яка відбивається від передньої грані G_2 і далі розповсюджується паралельно I', позначимо II'.

Об'єктив зорової труби збирає паралельні промені у "точку" фокальної площини. Яскравість точки є результатом інтерференції променів I' та II'. Вона залежить від різниці оптичних довжин шляхів, якими розповсюджуються промені I' та II' *спряженої* пари на шляху від точки розсіюючого шару ($\tilde{x}, \tilde{y}$) до точки, у яку їх збере об'єктив зорової труби. Всі робочі промені формують усі *спряжені* пари, а таким чином і всі точки, які формують інтерференційні смуги у фокальній площині об'єктива зорової труби.

Системи координат, пов'язані з фокальною площиною освітлювальної лінзи ($\tilde{O}, \tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$), пластини G_1 (O_1, X_1, Y_1, Z_1) і пластини G_2 (O_2, X_2, Y_2, Z_2) будуються на базі оптично горизонтальної площини (ОГП).

1. ОГП – площа, утворена двома прямими, що перетинаються у центрі освітлювальної лінзи. Одна з них (A) перпендикулярна пластині G_1 . Друга (B) – паралельна осі обертання компенсатора Жамена.

2. ОГП, перетинаючи фокальну площину освітлювальної лінзи, пластини G_1 та G_2 , залишає на них "сліди", вздовж яких направимо осі абсцис систем координат – $\tilde{X}, X_1, X_2$ відповідно.

3. Початок координат системи, пов'язаної з фокальною площиною освітлювальної лінзи помістимо в точку $\tilde{O}$ на осі $\tilde{X}$. Промінь, що виходить з цієї точки, перетинає пластину G_1 під кутом 45° . Така точка завжди є і знаходиться або на головній оптичній осі лінзи (при ідеальному юстуванні на 45-градусну схему), або досить близько до неї.

В такому випадку кут α_1 падіння довільного "робочого" променя на пластинку G_1 завжди можна представити як

$$\alpha_1 = \frac{\pi}{4} + \delta\alpha_1, \text{ де } \delta\alpha_1 \ll \frac{\pi}{4} \quad (1)$$

Початок O_1 системи координат, пов'язаної з пластиною G_1 визначається тим самим променем і буде знаходитися у точці перетину променя з пластиною G_1 . Після відбивання від пластини G_1 , промінь I перетинає пластину G_2 у точці O_2 , визначивши тим самим початок системи координат, пов'язаної з пластиною G_2 . При не паралельних положеннях пластин G_1 та G_2 систему координат (O_2, X_2, Y_2, Z_2) можна отримати поворотом системи (O_1, X_1, Y_1, Z_1) на кути Ейлера (ϕ, ψ, θ).

Якщо пластина G_1 паралельна прискоренню вільного падіння g , а вісь обертання компенсатора перпендикулярна йому ($C_2 C_1 \perp g$), то оптично горизонтальна площа співпадає з географічно горизонтальною площиною (ГГП). Змінюючи положення пластини G_1 , ми змінюємо системи координат ($\tilde{O}, \tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$), (O_1, X_1, Y_1, Z_1) та (O_2, X_2, Y_2, Z_2) і кути Ейлера, а змінюючи положення пластини G_2 – лише кути Ейлера.

Вісь Y_1 співпадає з внутрішньою нормаллю в точці O_1 до пластини G_1 . Вісь Y_2 співпадає з зовнішньою нормаллю в точці O_2 до пластини G_2 . Вісь $\tilde{Y}$ співпадає з напрямком руху променя від точки $\tilde{O}$ до центру освітлювальної лінзи.

Вісь Z_1 лежить в площині передньої грані пластини G_1 і перпендикулярна осям X_1, Y_1 . Вісь Z_2 лежить в площині передньої грані пластини G_2 і перпендикулярна осям X_2, Y_2 . Вісь $\tilde{Z}$ лежить у розсіюючому шарі перпендикулярно осям $\tilde{X}, \tilde{Y}$ і при ідеальному юстуванні знаходиться у фокальній площині освітлювальної лінзи. Оскільки всі системи координат правоуглові, тоді напрямки осей $\tilde{X}, X_1, X_2$ визначені, якщо в якості додатнього напрямку осей $\tilde{Z}, Z_1, Z_2$ вибрати напрям "до нас", якщо дивитися на оптично горизонтальну площину (ОГП) "згори".

Систему координат, пов'язану з компенсатором Жамена, визначаємо таким чином: вісь Z_k паралельна осі Z_1 , а вісі X_k (напрямок вздовж осі обертання компенсатора від C_2 до C_1), Y_k складають кут, близький до 45° з вісями X_1, Y_1 відповідно (45° в ідеалі).

Вище було сказано, що "точку" в інтерференційній картині формує *спряжена* пара I', II'. Результат інтерференції (яскравість довільної точки в фокальній площині об'єктива зорової труби) визначається оптичною різни-

цею довжин ходу променів від точки $(\tilde{x}, \tilde{y})$ розсіюючого шару до точки, у яку їх збере об'єктив зорової труби.

Повна оптична різниця ходу Δ променів II', I' надалі формується як адитивна

$$\Delta = \Delta_0 + \Delta_k + \Delta_{\text{вим}} \quad (2)$$

Δ_0 – оптична різниця ходу спряженої пари I', II' у "порожньому" (без компенсатора Жамена і кювет з досліджуваними речовинами) інтерферометрі Жамена.

Δ_k – оптична різниця ходу, яку вносить компенсатор Жамена.

$\Delta_{\text{вим}}$ – оптична різниця ходу, яку вносить ВДК з досліджуваними речовинами.

Кожен з доданків обговоримо окремо.

Для опису впливу "порожнього" інтерферометра Жамена на оптичну різницю ходу спряженої пари I', II' отримаємо так звану "керуючу функцію" – залежність різниці ходу Δ_0 від кутів нахилу пластини G_2 відносно пластини G_1 . З [1] відомо, що різниця ходу визначається з формули

$$\Delta_0 = 2nd[\cos\beta_1 - \cos\beta_2] = 4nd \sin \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \sin \frac{\beta_2 - \beta_1}{2} \quad (3)$$

де β_1 та β_2 – кути, під якими розповсюджуються заломлені промені у пластинках G_1 та G_2 відповідно. Але така формула не є зручною, тому що вона не показує залежність від тих параметрів, положення яких ми можемо контролювати і задавати. Перетворимо цю функцію, щоб отримати залежність від зручних нам параметрів.

Напрямок руху променів I, II задається одиничним вектором $\vec{S}_i$. Компоненти вектора $\vec{S}_i$ в системі координат (O_1, X_1, Y_1, Z_1)

$$S_{1x} = -\sin\alpha_1 \cos\phi_{1\tau}, \quad S_{1y} = -\cos\alpha_1, \quad S_{1z} = -\sin\alpha_1 \sin\phi_{1\tau} \quad (4)$$

де α_1 – гострий кут падіння на пластину G_1 , $\phi_{1\tau}$ – кут між ОГП і площиною падіння променя на пластину G_1 ($\phi_{1\tau} > 0$, коли $\tilde{z} > 0$). Компоненти цього ж вектора в системі координат (O_2, X_2, Y_2, Z_2) , можна отримати, помноживши його координати в системі (O_1, X_1, Y_1, Z_1) на матрицю повороту $\|r_{ij}\|$

$$\begin{pmatrix} S_{2x} \\ S_{2y} \\ S_{2z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{1x} \\ S_{1y} \\ S_{1z} \end{pmatrix} \quad (5)$$

де

$$\begin{aligned} r_{11} &= \cos\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \\ r_{12} &= \cos\psi \cos\theta - \cos\psi \cos\phi \\ r_{13} &= \sin\theta \sin\phi \\ r_{21} &= \sin\psi \cos\theta \cos\phi + \cos\psi \sin\phi \\ r_{22} &= \cos\psi \cos\theta \cos\phi - \sin\psi \sin\phi \\ r_{23} &= \sin\theta \cos\phi \\ r_{31} &= \sin\psi \sin\theta \\ r_{32} &= \cos\psi \sin\theta \\ r_{33} &= \cos\theta \end{aligned} \quad (6)$$

Кут падіння α_2 (гострий) променів I та II на пластину знайдемо зі скалярного добутку $\vec{S}_1 \cdot \vec{n}_2$, де $\vec{n}_2$ – зовнішня нормаль до пластини, тобто паралельна Y_2 ($\vec{n}_2 \{0, 1, 0\}$).

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 \cdot \vec{n}_2 &= S_{2y} \cdot n_{2y} = -\cos\alpha_2 = \\ &= \sin\alpha_1 \cos\phi_{1\tau} (\sin\psi \cos\theta \cos\phi + \cos\psi \sin\phi) - \\ &\quad - \cos\alpha_1 (\cos\psi \cos\theta \cos\phi - \sin\psi \sin\phi) - \\ &\quad - \sin\alpha_1 \sin\phi_{1\tau} \cos\phi \sin\theta \end{aligned} \quad (7)$$

У подальшому

$$\alpha_1 = \frac{\pi}{4} + \delta\alpha_1, \quad \alpha_2 = \frac{\pi}{4} + \delta\alpha_2, \quad \alpha_2 - \alpha_1 = \delta\alpha_2 - \delta\alpha_1 \quad (8)$$

$$\beta_1 = \beta_{10} + \delta\beta_1, \quad \beta_2 = \beta_{10} + \delta\beta_2, \quad \beta_{10} = \arcsin \frac{\sqrt{2}}{2n} \quad (9)$$

$\psi, \phi, \theta, \delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \delta\beta_1, \delta\beta_2$ – малі.

Тут $\delta\alpha_1$ та $\delta\alpha_2$ – варіації по відношенню до $\frac{\pi}{4}$ кута падіння на пластини G_1, G_2 відповідно, $\delta\beta_1, \delta\beta_2$ – варіації кута заломлення. Таким чином, кут $\delta\alpha_2$

$$\delta\alpha_2 \cong \cos\phi_{1\tau} \phi_r - \sin\phi_{1\tau} \theta + \frac{\theta^2 + \phi_r^2}{2} + \delta\alpha_1 (1 - \theta^2 - \phi_r^2), \quad (10)$$

де $\phi_r = \phi + \psi$

Використовуючи зв'язок

$$\cos\beta_1 = \sqrt{1 - \frac{\sin^2\alpha_1}{n^2}}; \quad \cos\beta_2 = \sqrt{1 - \frac{\sin^2\alpha_2}{n^2}}, \quad (11)$$

і формули (3), (10) отримаємо вираз для оптичної різниці ходу променів II' і I' залежно від нахилу пластини G_2 відносно пластини G_1 .

$$\Delta_0 = D(K_0 + K_\alpha \delta\alpha_1 + K_\tau \phi_{1\tau} - \theta \phi_{1\tau} \delta\alpha_1), \quad (12)$$

$$\text{де} \quad K_0 = \phi_r + \phi_r^2 + \frac{\theta^2}{2} \quad (12a)$$

$$K_\alpha = \phi_r - \frac{\phi_r^2 + \theta^2}{2} \quad (12b)$$

$$K_\tau = -\theta - \phi_r \theta \quad (12v)$$

$$D = d \sqrt{\frac{2}{2n^2 - 1}} \quad (12g)$$

З геометричних міркувань зв'язок між координатами точки розсіюючого шару і кутами $\delta\alpha_1, \phi_{1\tau}$ наступний:

$$\delta\alpha_1 = \frac{\tilde{x}}{F} \quad (13)$$

$$\phi_{1\tau} = \frac{\sqrt{2}\tilde{z}}{F} \quad (14)$$

Підставимо їх у вираз для різниці ходу променів II' і I' і отримаємо залежність Δ_0 від координат $\tilde{x}, \tilde{z}$ точок розсіюючого шару, що формують промені.

$$\Delta_0 = D(K_0 + \frac{K_\alpha}{F} \tilde{x} + \frac{\sqrt{2}K_\tau}{F} \tilde{z} - \theta \phi_{1\tau} \delta\alpha_1) \quad (15)$$

Останнім доданком нехтуємо через його малість порівняно з першими трьома доданками.

З отриманого виразу можна зробити висновок про те, що для того, щоб інтерференційні смуги були "горизонтальними" (паралельними ОГП), тобто яскравість смуг не залежала від координати $\tilde{x}$, треба забезпечити рівність нулю коефіцієнта $\tilde{K}_\alpha$ при $\tilde{x}$. Таким чином, коли малий кут між Z_1 і Z_2 дорівнює θ , для забезпечення "горизонтальності" інтерференційних смуг необхідно виконати умову для кута ϕ_r між X_1 і X_2

$$\phi_r \cong \frac{\theta^2}{2}. \quad (16)$$

З урахуванням зроблених зауважень (16) вираз (15) для різниці ходу променів II' і I' в "порожньому" інтерферометрі приймає вигляд:

$$\Delta_0 = D(\theta^2 - \frac{\sqrt{2}\theta}{F} \tilde{z}) \quad (17)$$

Як вже зазначалося вище, компенсатор Жамена складається з двох однакових плоско-паралельних пластин. Кожен з променів I та II спряженої пари проходить крізь пластину компенсатора K_1 та K_2 відповідно. Обертаючи компенсатор як ціле, ми змінюємо довжину оптичного шляху, який кожен промінь проходить у "своїй" пластині і тим самим змінюємо оптичну різницю ходу між променями, які формують точки в фокальній площині об'єктива, з яких складаються смуги інтерференційної картини.

Площиною симетрії компенсатора Жамена назвемо площину, що містить в собі вісь обертання компенсатора і ділить кут ϕ_k між пластинами K_1 і K_2 навпіл, тобто відносно напрямку C_2-C_1 пластина K_1 повернута на кут $+\phi_k/2$, а пластина K_2 – на кут $-\phi_k/2$.

Кут повороту компенсатора γ – це кут між площиною симетрії і площиною, що паралельна до вісі обертання компенсатора і ортогональна до ОГП.

Знайдемо внесок, який дає компенсатор Жамена у загальну різницю ходу. Для цього, як і у попередньому випадку, визначимо кути падіння α_{k1} , α_{k2} променів I, II на пластини K_1 , K_2 відповідно. Компоненти одиничного вектора $\vec{S}_i$ в системі координат (O_1, X_1, Y_1, Z_1) визначені вище. Матрицю $\|r_{ij}\|$ обчислимо для $\psi = -45^\circ$, $\phi = 0$, $\theta = 0$. Після цього отримаємо

$$\begin{pmatrix} S_{kx} \\ S_{ky} \\ S_{kz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{1x} \\ S_{1y} \\ S_{1z} \end{pmatrix} \quad (18)$$

Компоненти вектора зовнішньої нормалі $\vec{N}_{k1,2}$ визначаються:

$$\begin{aligned} N_{k1x} &= 0 & N_{k2x} &= 0 \\ N_{k1y} &= \cos(\gamma + \frac{\phi_k}{2}) & N_{k2y} &= \cos(\gamma - \frac{\phi_k}{2}) \\ N_{k1z} &= -\sin(\gamma + \frac{\phi_k}{2}) & N_{k2z} &= -\sin(\gamma - \frac{\phi_k}{2}) \end{aligned} \quad (19)$$

Після знаходження скалярного добутку векторів $\vec{N}_{k1,2}$ та $\vec{S}_i$ можна подати залежність кутів падіння променів I та II на пластини K_1 та K_2 відповідно

$$\cos \alpha_{k1} = \cos(\gamma + \frac{\phi_k}{2} + \xi), \quad \cos \alpha_{k2} = \cos(\gamma - \frac{\phi_k}{2} + \xi), \quad (20a, б)$$

де, якщо $\sqrt{2}\delta\alpha_{\max} = \sqrt{2} \frac{|\tilde{z}_{\max}|}{F} \ll 1$ та $\frac{|\tilde{x}_{\max}|}{F} \ll 1$

$$\xi \cong \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_{1\tau} = \frac{\tilde{z}}{F} \quad (21)$$

Різниця ходу, яку вносить компенсатор Жамена

$$\begin{aligned} \Delta_k &= h\sqrt{n^2 - \sin^2(\gamma - \frac{\phi_k}{2} + \xi)} - \\ &- h\cos(\gamma - \frac{\phi_k}{2} + \xi) - h\sqrt{n^2 - \sin^2(\gamma + \frac{\phi_k}{2} + \xi)} + \\ &+ h\cos(\gamma + \frac{\phi_k}{2} + \xi) \end{aligned} \quad (22)$$

після перетворень цей вираз можна привести до вигляду, враховуючи малість кутів γ ($\gamma < 30^\circ$), ϕ_k , ξ

$$\Delta_k = -h\phi_k \frac{n_k - 1}{n_k} \gamma - h\phi_k \frac{n_k - 1}{n_k} K_\gamma \frac{\tilde{z}}{F} \quad (23)$$

де

$$K_\gamma \cong 1 + \frac{5}{2n_k^2} \gamma^2 \quad (24)$$

Різниця $\Delta_{\text{вум}}$ оптичних шляхів променя II і променя I після проходження кювет з речовиною з показниками заломлення n_2 і n_1 відповідно

$$\Delta_{\text{вум}} = l_2(n_2 - n_1) + a_{21}n_c + \Delta l_{21}n_1 \quad (25)$$

де l_2 – довжина простору, який займає досліджувана речовина з n_2 у кюветі 2, l_1 – довжина простору, який займає досліджувана речовина у кюветі 1, Δl_{21} – різниця довжин простору, який займає досліджувана речовина у кюветах 2 і 1, n_c – показник заломлення речовини вікон кювет, a_{21} – різниця сумарних товщин вікон кювет 2 і 1.

Таким чином, враховуючи формули (2), (17), (23), можна отримати загальний вираз для оптичної різниці шляхів, які проходять промені спряженої пари II' і I':

$$\Delta = D\theta^2 - \left[D\sqrt{2}\theta + \frac{n_k - 1}{n_k} h\phi_k K_\gamma \right] \frac{\tilde{z}}{F} + \Delta_{\text{вум}} - h\phi_k \frac{n_k - 1}{n_k} \gamma, \quad (26)$$

де D та K_γ визначаються формулами (12г) та (24) відповідно.

Для подальшого важливо підкреслити, що $D(n), n, n_k, K_\gamma(n_k), F(n_k)$ є функціями λ .

Як було сказано вище, обговоримо деталі організації освітленості розсіюючого шару двома джерелами, один з яких широкосмуговий у спектрі, а інший – монохроматичний. Поле розсіюючого шару, освітлене двома джерелами, розділимо на дві частини. Межа поділу цих двох частин паралельна осі $\tilde{Z}$. В одній частині поля зору ми побачимо інтерференційну картину монохроматичного джерела, а в іншій – кольорову картину з "білою" смугою, обмеженою чіткими (за умовами юстування, які обговоримо нижче) мінімумами. "Біла" смуга вкаже на положенням максимуму нульового порядку в інтерференційній картині монохроматичного світла.

Яскравість точки, створеної променем, що розповсюджується з точки розсіюючого шару з координатою $\tilde{z}$, у фокальній площині об'єктива зорової труби

$$I \sim \int G_{\text{вум}}(\lambda) d\lambda = \int G(\lambda)(1 + \cos \Phi) d\lambda \quad (27)$$

де

$$\Phi = \frac{2\pi\Delta(\tilde{z}, \lambda)}{\lambda} \quad (28)$$

$G(\lambda)$, $G_{\text{вум}}(\lambda)$ – густина енергії на одиницю інтервалу довжини хвиль на вході і виході інтерферометра відповідно.

Нехай $G(\lambda)$ має один яскраво виражений максимум на довжині хвилі $\tilde{\lambda}$, а інші максимуми малі і знаходяться за межами $\tilde{\lambda} \pm \Delta\tilde{\lambda}$, де $\Delta\tilde{\lambda}$ – півширина $G(\lambda)$.

$$G(\tilde{\lambda}) = G_{\max}, \text{ тобто } G'(\lambda)|_{\lambda=\tilde{\lambda}'} = \frac{dG}{d\lambda}|_{\lambda=\tilde{\lambda}'} = 0$$

$$\cos \Phi = 1 \text{ при } \frac{\Delta}{\lambda} = \pm m$$

$$\cos \Phi = -1 \text{ при } \frac{\Delta}{\lambda} = \pm \frac{\eta}{2}, \text{ де } \eta = 2m + 1, \text{ де } m = 0, 1, 2, 3 \dots$$

У подальшому використовуватимемо позначення $\tilde{z} = \tilde{z}_b + z$, де $\tilde{z}_b$ – координата точок розсіюючого шару, що формують білу смугу.

Умовами формування найкращої білої смуги є

1. $\Phi = 0$ при $\lambda = \tilde{\lambda}$, тобто $\Delta(\tilde{\lambda}) = 0$

2. $\Phi'|_{\lambda=\tilde{\lambda}} = 2\pi \frac{\Delta'(\tilde{\lambda}) - \Delta(\tilde{\lambda})}{\tilde{\lambda}^2} = 0$, урахуванням 1. $\Delta'(\tilde{\lambda}) = 0$

При виконанні цих умов на вихід інтерферометра передається без спотворень частина спектру в околі $\tilde{\lambda}$, в якій зосереджена основна доля енергії широкого по λ спектру.

Підставивши в умови для отримання білої смуги вираз для різниці ходу променів II' та I' та провівши ряд нескладних алгебраїчних перетворень, ми визначаємо положення (γ_B) компенсатора Жамена залежно від кута θ_B між Z_1 і Z_2 (майже нахилу пластини G_2).

$$\gamma_B = \frac{(\Delta_{\text{вум}} + D\theta_B^2) \left(\frac{D'\theta_B^2 + \Delta'_{\text{вум}}}{\Delta_{\text{вум}} + D\theta_B^2} - \frac{A'}{A} + \frac{F'}{F} \right)}{h\phi_k B \left(\frac{F'}{F} + \frac{B'}{B} - \frac{A'}{A} \right)} \quad (29)$$

Тут

$$A \equiv [D\sqrt{2}\theta_B + h\phi_k BK_\gamma];$$

$$A' \equiv [D'\sqrt{2}\theta_B + h\phi_k (B'K_\gamma + BK'_\gamma)] \quad (29a)$$

$$B \equiv \frac{n_k - 1}{n_k}; \quad B' \equiv \frac{n'_k}{n'_k}; \quad \frac{F'}{F} = \frac{n'_n}{n_n - 1} \quad (29b)$$

Координати точок розсіюючого шару $z_{1,2}$, що забез-

печують значення фази $\Phi(z_{1,2}) = \pm\pi$ (тобто $\Delta(z_{1,2}) = \pm\frac{\tilde{\lambda}}{2}$)

назвемо границями білої смуги. З (26) і (29) випливає, що ширина білої смуги Δz_B та її координата $\tilde{z}_B$

$$\Delta z_B = \frac{\tilde{\lambda} F}{A(\theta_B, \gamma_B)} \Big|_{\lambda=\tilde{\lambda}} \quad (30)$$

$$\tilde{z}_B = F \frac{D\theta_B^2 + \Delta_{\text{вум}} - h\phi_k B\gamma_B}{A(\theta_B, \gamma_B)} \Big|_{\lambda=\tilde{\lambda}} \quad (31)$$

При формуванні "білої" смуги потрібно, щоб спектральні компоненти, що несуть на собі основну енергію (зосереджену в околі $\tilde{\lambda}$), інтерферували з нульовим зсувом фази $\Delta(\tilde{z}_B, \theta_B, \gamma_B) = 0$. Варіаціями $\theta_T - \theta_B = \delta\theta_{TB}$,

$\gamma_T - \gamma_B = \delta\gamma_{TB}$ можна досягти того, що основні спектральні компоненти від точок, що формували білу смугу, будуть інтерферувати у протифазі, тобто з різницею оптичної довжини шляху

УДК 548:539.32, 534.222.2

$$\Delta(\tilde{z}_T, \theta_T, \gamma_T) = \pm \frac{\tilde{\lambda}\eta}{2} \quad (32)$$

Координата темної смуги знайдеться з (20)

$$\tilde{z}_T = F \frac{D\theta_T^2 + \Delta_{\text{вум}} - h\phi_k B\gamma_T \mp \frac{\tilde{\lambda}}{2}\eta}{A(\theta_T, \gamma_T)} \quad (33)$$

З умови $\tilde{z}_B = \tilde{z}_T$, обмежуючись лінійними $\delta\theta_{TB}$ і $\delta\gamma_{TB}$ членами отримаємо

$$\left(2D\theta_B - \frac{\tilde{z}_B}{F} \sqrt{2D} \right) \delta\theta_{TB} - h\phi_k B \delta\gamma_{TB} = \pm \frac{\eta}{2} \tilde{\lambda} \quad (34)$$

З умови $\Phi'|_{\lambda=\tilde{\lambda}} = 2\pi \frac{\Delta'(\tilde{\lambda}) - \Delta(\tilde{\lambda})}{\tilde{\lambda}^2} = 0$ маємо $\Delta'(\theta_T, \gamma_T, \tilde{z}_B) = \pm \frac{\eta}{2}$.

З урахуванням виразу (26) отримаємо

$$\left(2D'\theta_B - \frac{\tilde{z}_B}{F} \sqrt{2D'} + \frac{\tilde{z}_B}{F} \frac{F'}{F} \sqrt{2D} \right) \delta\theta_{TB} - h\phi_k B' \delta\gamma_{TB} = \pm \frac{\eta}{2} \quad (35)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (34), (35) знаходимо варіації кутів $\delta\theta_{TB}$, $\delta\gamma_{TB}$, що дозволяють розрізати одну "білу" смугу повздовжньою темною смугою на дві. Координати білих смуг, що обмежують темну смугу є:

$$z_{B1,2} = \pm \frac{\tilde{\lambda} F}{2A(\theta_T, \gamma_T)} \quad (36)$$

В роботі побудована функція, яка в явному вигляді зв'язує просторову геометрію системи інтерференційних смуг з керованими параметрами інтерферометра Жамена. Сформульовані умови отримання системи горизонтальних інтерференційних смуг. З урахуванням дисперсії світла в елементах інтерферометра сформульована умова формування яскраво окресленої "білої" смуги, яка вказує на положення смуги нульового порядку в системі інтерференційних смуг монохроматичного світла.

Отримано зв'язок кутового положення компенсатора Жамена з внеском в оптичну різницю ходу спряжених променів в інтерферометрі Жамена.

Сформульована процедура перекустування інтерферометра, здійснення якої приводить до повздовжнього розщеплення "білої" смуги на дві темною смугою. Підкреслимо, що останнє можливе лише при врахуванні дисперсії світла в елементах, які входять до складу інтерферометра.

1. Білий М.У., Скубенко А.Ф. Загальна фізика. Оптика. – К., 1987.
2. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. – М., 1970.
3. Горбань І.С. Оптика. – К., 1979.
4. Лансберга Г.С. Оптика. – М., 1976.

Надійшла до редколегії 20.04.12

А. Онанко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ, ЗМІНИ ДЕФЕКТНОЇ НАНОСТРУКТУРИ НА РІЗНИЦЮ ВНУТРІШНЬОГО ТЕРТЯ В ПІДКЛАДКАХ Si + SiO₂

Запропоновано метод, який дозволяє по різниці внутрішнього тертя вільних пружних коливань на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 визначати інтегральну густину структурних дефектів, їх розподіл і глибину порушеного шару, для неруйнівного контролю дефектності структури підкладок Si після технологічної і термічної обробки. Для підкладок Si + SiO₂ вимірювана густина дислокацій і глибина порушеного шару.

The method, which is allow to determine from the internal friction difference of free elastic vibrations on neighboring harmonics f_1 and f_2 to determine the integral structure defects density, their distribution and the depth of broken layer, is offered for in-destructive control of structure imperfectness of Si plates after technological mechanical and thermal treatments. The dislocation density and the depth of broken layer are measured for Si + SiO₂ plates.

Вступ. При розгляді коливань дисків з врахуванням їх структурних дефектів необхідно враховувати затухання, які є внаслідок поглинання енергії пружних ме-

ханічних коливань – внутрішнього тертя (ВТ), так і в результаті кріплення підкладки. ВТ обумовлено різними релаксацийними процесами, які зв'язані з дефектністю

структури підкладки. У роботі розроблена методика визначення інтегральної густини дефектів структури дисків Si + SiO₂ – підкладок, які є основою метал – діелектрик – напівпровідник (МДН) – структур при виготовленні великих інтегральних (БИ) схем для технології виробничого експресного поопераційного контролю досконалості структури багатослових епітаксійних структур і зростання надійності гідних р-п переходів, при виробництві напівпровідникових приборів. Для створення неруйнівного метода контролю недосконалостей структури напівпровідникових пластин розроблена методика і створено пристрій, яке дозволяє по різниці ВТ ΔQ^{-1} вільних пружних коливань на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 визначати інтегральну густину структурних дефектів N_d , їх розподіл і глибину порушеного шару h_n . Вимірювання амплітудо-залежного (АЗВТ) можна використовувати як високочутливий метод контролю нанопластичної деформації підкладок Si + SiO₂. Вимірювання АЗВТ дозволяє фіксувати момент відриву дислокаційних сегментів L_c від стопорів.

Експеримент. У розробленому пристрої досліджується підкладка у вигляді диску завтовшки $h \approx 500$ мкм і радіусом $R = 100 \div 200$ мм закріплюється у центрі і за допомогою електростатичного методу в ньому збуджуються пружні зонтичні коливання. Вимірювання різниці ВТ $\Delta Q^{-1} = Q^{-1}_1 - Q^{-1}_2$ на різних частотах f_1 і f_2 зводить до мінімуму приладні втрати. Для вивчення вільних пружних коливань у дисках Si + SiO₂ – підкладах, що закріплені у центрі, розроблено спосіб і створено пристрій – установка, що збуджує у дисках пружні згинні коливання. Для вимірювання ВТ та модуля пружності E Si + SiO₂ використовувалися методики чотирьохсходового п'єзоелектричного вібратора на частоті $f \approx 118$ кГц і згінних резонансних коливань на частоті $f \approx 1$ кГц при знакозмінній механічній деформації $\epsilon \approx 10^{-6}$ у вакуумі $P \approx 10^{-3}$ Па [1, 2, 3].

Результати і їх обговорення. Принцип роботи пристрою полягає в наступному. До диску і ємкісного датчику, якій знаходиться на відстані зазору $d = 50 \div 100$ мкм, подається змінна напруга U . При збігу частоти електричного сигналу з власною частотою коливань диску $f \approx 1$ кГц, у підкладці збуджуються резонансні пружні вільні коливання. Ємнісний датчик слугує для збудження і прийому вільних коливань диску. За допомогою електронного частотоміру і амплітудного дискримінатора, який пропускає сигнал у заданому інтервалі амплітуд від A_1 до A_2 , визначається частота власних коливань диска f і ВТ. ВТ суттєвим чином залежить від природи і густини структурних дефектів.

Рішення диференційного рівняння коливань круглих дисків під дією періодичної зовнішньої сили дозволяє отримати значення колової резонансної частоти вільних коливань диску [1]:

$$\omega = \frac{\beta}{R^2} \sqrt{\frac{D}{\rho h}}. \quad (1)$$

При розгляді резонансної частоти ω необхідно враховувати затушення, що виникли в результаті кріплення пластини і внаслідок поглинання енергії механічних коливань – ВТ. ВТ обумовлено різними релаксаційними процесами, які зв'язані з дефектністю структури підкладок. Урахування розсіювання енергії пружних механічних коливань підкладки Si + SiO₂ на дефектах структури призводить до виразу для частоти вільних коливань диску [1]:

$$\omega = \sqrt{\frac{D\beta^2}{\rho h R^4} - 2\pi^2 \left(\frac{Q^{-1}}{T} \right)^2}, \quad (2)$$

де циліндрична жорсткість диску підкладки D , яка зумовлена модулем пружності E , товщиною диска h і коефіцієнтом Пуассону μ :

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\mu)^2}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\left(\frac{1}{2} V_{\uparrow}^2 - V_{\leftrightarrow}^2 \right)}{(V_{\uparrow}^2 - V_{\leftrightarrow}^2)} \quad (4)$$

де $V_{\uparrow}$ – повздовжня швидкість пружної хвилі, $V_{\leftrightarrow}$ – швидка поперечна швидкість пружної хвилі, β – безрозмірний коефіцієнт, величина якого залежить від кількості вузлових кіл, ρ – питома густина підкладки, R – радіус диску, Q^{-1} – ВТ, T – період коливань диску. На рис. 1 представлена залежність різниці внутрішнього тертя ΔQ^{-1} підкладки Si + SiO₂ на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 від густини дислокацій N_d .

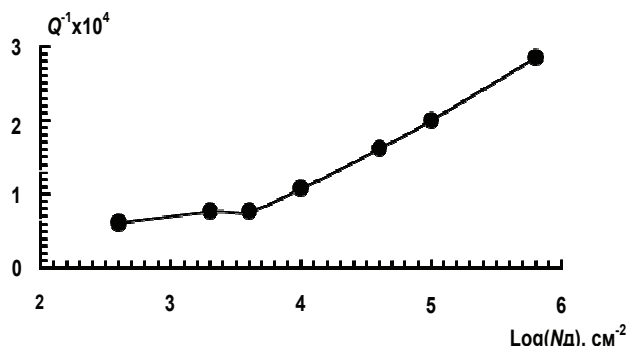


Рис. 1. Залежність різниці внутрішнього тертя ΔQ^{-1} підкладки Si + SiO₂ на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 від густини дислокацій N_d

Вимірювання резонансної частоти коливань f дозволяє визначати модуль пружності E підкладки (без врахування затушення) за формулою [1]:

$$E = \frac{12\rho\omega^2 R^4 (1-\mu)^2}{\beta^2 h^2}. \quad (5)$$

ВТ вимірювалось у режимі вільних згасаючих коливань за формулою [4]:

$$Q^{-1} = \frac{\ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right)}{\pi N}, \quad (6)$$

де A_1 і A_2 – верхній і нижній поріг дискримінації відповідно, N – кількість вільних коливань при зменшенні амплітуди від A_1 до A_2 . Залежність різниці внутрішнього тертя ΔQ^{-1} підкладки Si + SiO₂ на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 від глибини порушеного шару h_n представлена на рис. 2.

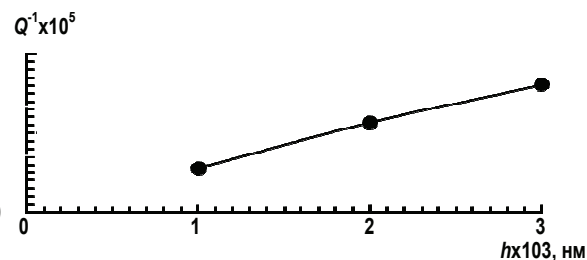


Рис. 2. Залежність різниці внутрішнього тертя ΔQ^{-1} підкладки Si + SiO₂ на сусідніх гармоніках f_1 і f_2 від глибини порушеного шару h

Для виключення вкладу в ВТ, що обумовлює закріплення підкладки – диска в центрі, вимірювались параметри коливань на двох сусідніх гармоніках f_1 і f_2 . Пере-

хід від однієї гармоніки f_1 до другої f_2 без переставлення підкладки дозволив виключити похибки приладів, які пов'язані з особливостями її кріплення в центрі. На рис. 3 і рис. 4 зображені осцилограми імпульсів поперечної поляризації в підкладці Si + SiO₂ і Si.

Для підкладок Si + SiO₂ вимірювана інтегральна щільність дислокацій в межах $N_d = 10^6 \div 10^9 \text{ м}^{-2}$. Глибина порушеного шару по градувальній кривій в межах $h_n = 0 \div 40 \text{ мкм}$. Порівнюючи результати для тієї ж самої підкладки по запропонованій методиці $h_n = 7 \pm 1 \text{ мкм}$, а згідно стандартного рентгенівського методу $h_n = 6 \pm 5 \text{ мкм}$, при цьому продуктивність експерименту зросла на два порядки. Спостерігалася мала величина фону БТ в SiO₂ $Q_{\Phi}^{-1} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ при $T \leq 385 \text{ К}$.

A, у. о.

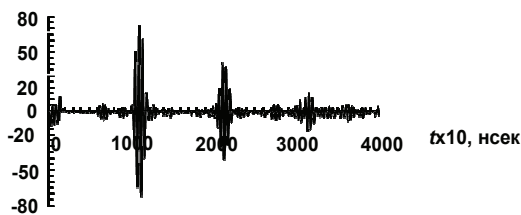


Рис. 3. Осцилограма імпульсів поперечної поляризації в підкладці Si + SiO₂.

A, у. о.

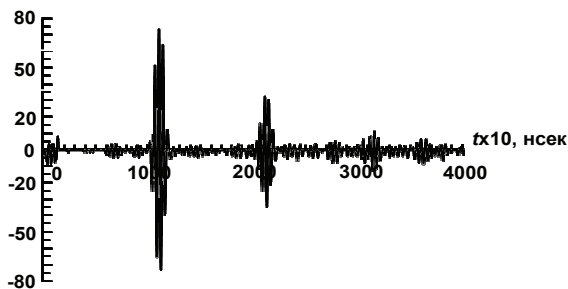


Рис. 4. Осцилограма імпульсів поперечної поляризації в площині (100) Si

УДК 621.762

О. Попов, канд. фіз.-мат. наук, асист., О. Сівак, асп., О. Бобришев, студ., О. Клепо, асп., О. Літовченко, студ., М. Літовченко, студ., Є. Балюк, студ., Є. Бородянський, студ., О. Федорчук, студ., С. Осадчий, студ.

КІНЕТИКА ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦІЙНО ПРЕСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ TI – B – AL

Гаряче пресування суміші порошків системи TI-B-AL при температурі 1200 °C призводить до утворення дибориду титану. Остаточне ущільнення зразків відбувається протягом 8 хвилин при температурі 1700 °C. Встановлено, що механічні характеристики виготовлених матеріалів залежать не тільки від температури синтезу та часу ізотермічної витримки, але й від швидкості нагрівання шихти.

Hot pressing of TI-B-AL powders under the temperature of 1200 °C leads to TiB₂ sintering. Materials reach their theoretical density during 8 minutes under 1700 °C. Mechanical characteristics of the samples are found to be dependent not only on hot pressing temperature and sintering time but also on powder mixture hitting velocity.

Вступ. Кераміка має багато переваг перед іншими матеріалами. Найбільшими з них є високі значення температури плавлення та твердості. Проте висока температура плавлення є не тільки перевагою у використанні, а і проблемою у виготовленні. Для виготовлення кераміки, як правило, використовують методи спікання та гарячого пресування, при яких порошки відповідних з'єднань нагрівають під тиском до температури, що становить близько 80 % від $T_{пл}$. Не зважаючи на це те-

мператури, необхідні для одержання компактного матеріалу, як правило перевищують 2000 °C, що, разом із тривалістю процесу спікання (близько 1 години), робить собівартість керамічних виробів надзвичайно високою. Крім того, витримка матеріалів при високих температурах спричинює рекристалізаційні процеси, які призводять до укрупнення зерен і, як наслідок, до зниження механічних характеристик кераміки.

$$Q_{A3}^{-1} = \frac{L_N^3}{L_C} \cdot \frac{n f B}{\sigma F_n} \cdot \exp\left(-\frac{\Omega}{\sigma}\right), \quad (7)$$

де L_N – довжина петлі дислокації, що визначається відстанню між "сильними" стопорами закріплення, L_C – довжина дислокаційного сегменту, n – щільність дислокацій, ω – частота ультразвуку, σ – амплітуда напруги ультразвуку, B – стала, F_n – лінійний натяг дислокації,

$\Omega = \frac{\pi F_0}{4bL_c}$ – характеристичний рівень механічної напруги, F_0 – максимальна сила зв'язку між дислокацією та стопором, b – вектор Бюргерсу.

Висновки. Таким чином, наведені результати вивчення поглинання пружних звукових хвиль недоскональностями кристалічної структури після механічної і термічної обробки. Вивчена кінетика відпаду структурних дефектів. Запропоновано високочутливий метод контролю нанопластичної деформації кристалів Si шляхом вимірювання АЗВТ. Запропонований метод може бути використано для контролю дефектності структури підкладок Si + SiO₂, GaAs, гетероструктур InGaN/GaN після технологічної механічної, термічної і радіаційної обробки.

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М., 1965. 2. 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. – №1 7. – P. 10–13. 3. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М., 1975. 4. Александров Л.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. – Новосибирск, 1979. 5. Шлак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев, 2001. 6. Хіварич В.І. Ефекти компенсації та проникаючої радіації в монокристалах CdTe. – Київ, 2010. 7. Примаченко В.Е., Кононец Я.Ф., Булах Б.М. и др. Электрорезистивный свойства пористого кремния, модифицированного нанокристаллами золота // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2005. – Т. 3, № 2. – С. 399–412. 8. Молодкин В.Б., Низкова А.И., Шлак А.П. и др. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов. – Киев, 2005.

Надійшла до редакції 27.04.11

Перспективним напрямком вирішення багатьох проблем, пов'язаних із виготовленням кераміки, є метод реакційного гарячого пресування [1, 2], сутність якого полягає в тому, що фазовий склад композиційного матеріалу формується внаслідок фізико-хімічної взаємодії між компонентами шихти під час гарячого пресування. Особливу увагу привертає можливість використання екзотермічних реакцій, перебіг яких може на короткий час суттєво підвищувати локальну температуру, прискорюючи ущільнення шихти [3].

В традиційному гарячому пресуванні режим виготовлення характеризується лише температурою та тиском, а також часом ізотермічної витримки. Однак, якщо синтез матеріалу відбувається за рахунок екзотермічних реакцій, властивості зразка можуть залежати від того, з якою швидкістю відбувалось вивільнення енергії, а отже від швидкості нагріву до температури витримки.

Одним з найбільш перспективних тугоплавких матеріалів на сьогоднішній день є диборид титану. Високий значення модуля Юнга (540 ГПа [4]), температури плавлення (3000 °C) та мікротвердості за Віккерсом ($H_{V0,5} = 25$ Па [5]) роблять можливим використання матеріалів на основі TiB_2 в машинобудуванні та енергетиці. Однак, цей матеріал залишається надзвичайно складним для виготовлення, оскільки температура гарячого пресування для створення якісних зразків становить близько 2300 °C при часі ізотермічної витримки 30 хв.

Метою представленої роботи стало дослідження можливості реакційного гарячого пресування дибориду титану та залежності структури та властивостей синтезованих керамічних матеріалів від швидкості їх нагрівання.

Методика виготовлення та дослідження зразків.

На першому етапі роботи було виготовлено серію зразків складу Ti (69 %) – B (31 %) шляхом спікання порошків титану та бору у відповідному співвідношенні. Спикання проводилось в графітових контейнерах, температура спікання складала 1000 °C–1500 °C.

Другий етап роботи був присвячений дослідженню впливу на формування дибориду титану домішки алюмінію. Для цього в шихту попереднього складу вводили домішку алюмінію в кількості 5 ат. %. Одержані порошки

також спікали при температурах 1000 °C–1500 °C із часом ізотермічної витримки від 1 до 8 хвилин.

За результатами рентгенівського фазового аналізу були побудовані кінетичні криві залежності ступеня перетворення від температури та часу ізотермічної витримки.

Сутність третього етапу полягала в дослідженні можливості одержання компактних керамічних матеріалів в системі титан – бор – алюміній та у вивченні впливу швидкості нагрівання на мікротвердість отриманих зразків.

Дослідні зразки були виготовлені методом гарячого пресування титану бору та алюмінію під тиском 20 МПа при температурі 1700 °C. Час ізотермічної витримки складав 8 хвилин. Співвідношення титану та бору в шихті було обрано, виходячи з рівняння реакції $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ і складало в масових відсотках 70,5 % Ti – 29,5 % B . До вказаної суміші було додано 20 % алюмінію з метою інтенсифікації ущільнення та прискорення взаємодії між титаном та бором.

Швидкість нагрівання в інтервалі температур від 900 °C до 1700 °C змінювалась в межах 100 °C/хв. – 300 °C/хв. Температура шихти під час гарячого пресування контролювалась за допомогою пірометра.

Фазовий склад виготовлених зразків було досліджено методом рентгенівського фазового аналізу. Густина матеріалів визначалась методом гідростатичного зважування, мікротвердість – методом Віккерса при навантаженні на піраміду 5Н протягом 20 секунд.

Результати та їх обговорення. Рентгенівський фазовий аналіз спечених порошків дозволяє припустити, що при температурах вище за 1100 °C між Ti і B протікає реакція високотемпературного синтезу, результатом якої є зникнення початкових фаз титану та бору і утворення дибориду титану. Умовно процес можна представити так:



З рисунку 1, де зображено залежності ступеня перетворення α від часу ізотермічної витримки при різних температурах можна бачити, що при температурі 1300 °C реакція протікає повністю і подальше підвищення температури синтезу не призводить до суттєвого зростання кількості TiB_2 .

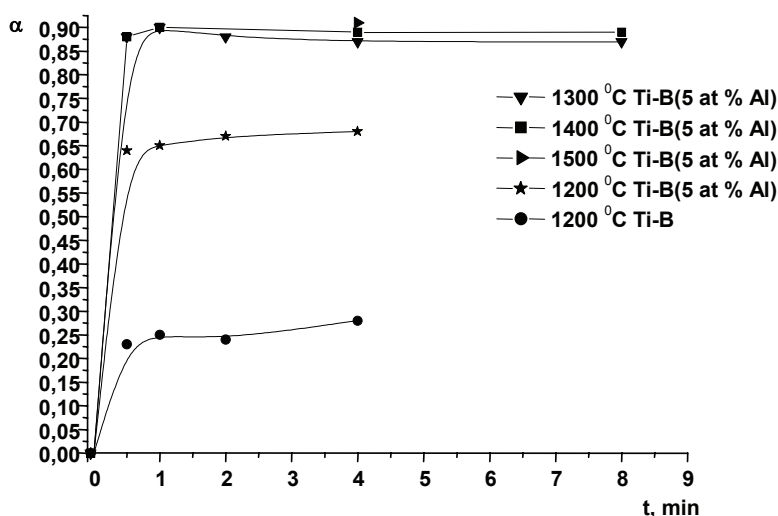


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення TiB_2 від часу ізотермічної витримки в реакціях синтезу в системі $Ti-B(5 \text{ at } \% Al)$ та системі $Ti-B$

Аналіз кінетичних залежностей систем титан – бор та титан – бор – алюміній при однаковій температурі синтезу (1200 °C, див. рис. 1) показує, що незначна домішка алюмінію суттєво прискорює процес утворення дибориду титану. Це може бути пов'язано із підвищен-

ням площі контакту зерен титану та бору за рахунок попереднього ущільнення порошкової суміші, спричиненого наявністю рідкої фази розплавленого алюмінію. Позитивний вплив цієї домішки може також бути пов'язаний із відновленням оксидів на поверхні зерен титану

та бору перед початком їхньої взаємодії та із полегшенням транспортування атомів через рідку фазу.

Попередні дослідження кінетики ущільнення шихти в процесі гарячого пресування показали, що якісні компактні зразки за даного тиску можуть бути створені лише при температурі ізотермічної витримки близько 1700 °С. Це означає, що екзотермічна реакція утворення дибориду титану протікає в процесі нагрівання порошкової суміші. Швидкість нагрівання буде впливати на швидкість протікання реакції, швидкість тепловиділення, температуру зразка.

Слід враховувати той факт, що всередині шихти температура буде розподілена нерівномірно, що пов'язано із виділенням тепла внаслідок протікання реакції в місцях контакту зерен титану та бору. Ступінь цієї нерівномірності, яка також залежить від швидкості нагрівання, буде, в свою чергу, впливати на формування структури матеріалу.

Таким чином на другому етапі роботи було проведено дослідження впливу швидкості нагрівання на мікротвердість та густину синтезованого матеріалу.

На рисунках 2–4 представлено експериментально визначені часові залежності температури шихти (ділянки графітової матриці, що мала безпосередній контакт із порошковою сумішшю). Пунктирною лінією позначено термограми порожньої матриці, яку нагрівали з тією ж потужністю. Можна бачити, що у всіх випадках температури матриці, що містить реакційну суміш, відрізняються від таких для порожніх матриць. Це дає можливість припустити, що екзотермічна реакція між титаном та бором протікає в температурному інтервалі 1100–1600 °С.

Аналіз термограм для різних швидкостей нагрівання (рис. 2–4) показує, що найбільш інтенсивно реакція протікає при найвищій швидкості нагрівання (300 °С/хв, рис. 2). Наслідком підвищення швидкості формування дибориду титану може бути зменшення розміру зерна, спричинене схильністю системи до утворення великої кількості зародків з причини обмеження часу для дифузійного переносу атомів. З іншого боку, малий час реакції негативно позначиться на процесі консолідації суміші під час фазоутворення, що може призвести до низької відносної густини синтезованого матеріалу.

Немонотонний характер зміни мікротвердості зразків в залежності від швидкості нагрівання (відповідні дані наведено в таблиці 1) може вказувати на конкуруючий вплив підвищення густини матеріалу з одного боку та укрупнення зерен з іншого на механічні характеристики синтезованих матеріалів.

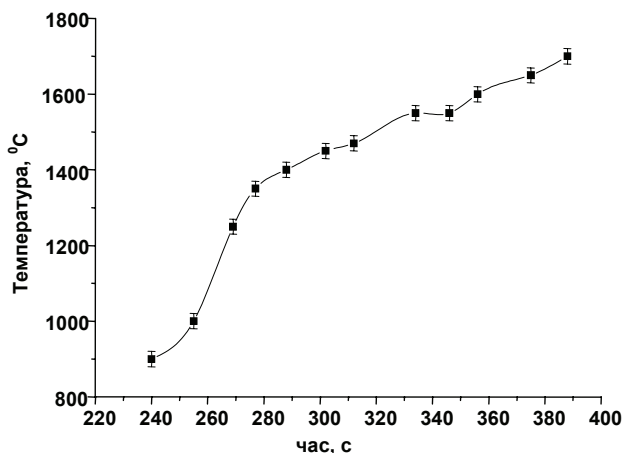


Рис. 2. Температурний режим виготовлення зразку № 1. Швидкість нагрівання 300 °С/хв

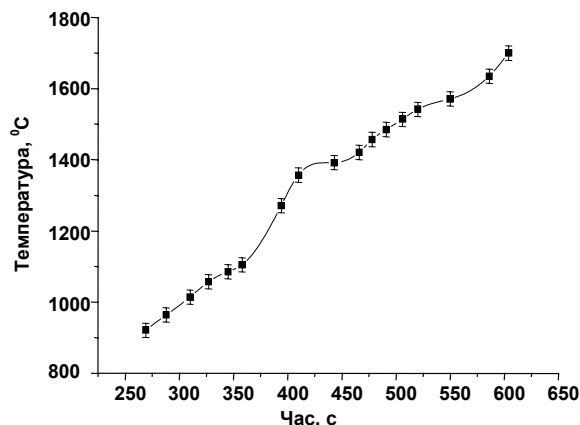


Рис. 3. Температурний режим виготовлення зразку № 2. Швидкість нагрівання 150 °С/хв

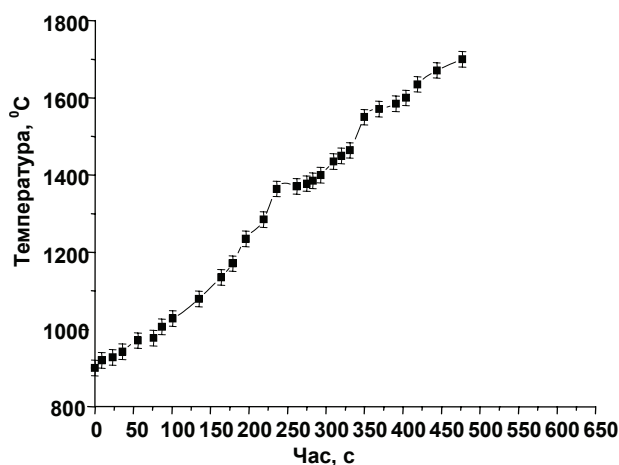


Рис. 4. Температурний режим виготовлення зразку № 3. Швидкість нагрівання 100 °С/хв

Таблиця 1. Густина ρ г/см³ і мікротвердість Н кгс/мм²

Зразок	Мікротвердість	Густина
Зразок 1	$\langle H \rangle = 15$ ГПа $\Delta H = 2$ ГПа	$\rho = 4,0 \pm 0,1$ г/см ³
Зразок 2	$\langle H \rangle = 22$ ГПа $\Delta H = 3$ ГПа	$\rho = 4,1 \pm 0,1$ г/см ³
Зразок 3	$\langle H \rangle = 18,4$ ГПа $\Delta H = 1,4$ ГПа	$\rho = 4,4 \pm 0,1$ г/см ³

Висновки. В цілому аналіз експериментальних даних, представлених в роботі, дозволяє зробити наступні висновки:

1. Показано, що при нагріванні суміші порошоків титану та бору у молярному співвідношенні 1:2 до температури 1200 °С починається утворення тугоплавкої фази TiB₂ за умовним рівнянням реакції $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$.

2. Додавання до зазначеної суміші 5 масових % Al суттєво інтенсифікує синтез дибориду титану, полегшуючи транспортування атомів В до поверхні розділу фаз та дозволяючи одержати 90 % даної фази вже при температурі 1300 °С протягом 1 хвилини.

3. Гаряче пресування суміші порошоків складу 70,5 % Ti – 29,5 % В із додаванням 20 % Al під тиском 20 МПа дозволяє отримати компактний керамічний матеріал на основі дибориду титану при температурі 1700 °С та часі ізотермічної витримки 8 хвилин.

4. Мікротвердість синтезованих композитів немонотонно змінюється в залежності від швидкості нагрівання, досягаючи значення 22 ГПа при швидкості нагрівання 150 °С/хв. Такий характер зміни мікротвердості можна пояснити конкуруючим впливом росту зерна з одного боку та покращення ущільнення – з іншого на механічні характеристики матеріалів.

1. Григорьев О.Н., Прилуцкий Э.В., Трунова Е.Г., Козак И.В. Структура и свойства керамики на основе баридов вольфрама, титана и карбида бора // Порошковая металлургия. – 2002. – № 3/4. – С. 35–40.
2. Чорнобук С.В., Попов А.Ю., Макара В.А. Кинетика структурообразования и эволюция микромеханических характеристик реакционно-прессованных материалов системы TiB₂-SiC-C // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 11. – С. 15–18. 3. Попов А.Ю., Чорнобук С.В., Мисник А.Ю., Маркив В.Я. Кинетика формирования

тугоплавких соединений в системе Ti-Al-B₂O₃ // Материаловедение. – 2009. – № 11. – С. 16–18. 4. Dodd SP, Cankurtaran M, Saunders GA, James B. Ultrasonic determination of the temperature and hydrostatic pressure dependences of the elastic properties of ceramic titanium diboride. J Mater Sci 2001;36:3989–96. 5. Munro RG. Material properties of titanium diboride. J Res Natl Inst Stand 2000;105(5): 709–20.

Надійшла до редакції 30.04.12

УДК 534.286-8

О. Руденко, д-р. фіз.-мат. наук, проф.,
А. Хлопов, канд. фіз.-мат. наук, старш. викл., О. Хорольський, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛТАВСЬКОГО БІШОФІТУ

На основі експериментальних даних по густині, в'язкості та швидкості поширення ультразвуку порівнюються рівноважні властивості полтавського бішофіту і водного розчину хлориду магнію з концентрацією 3,0 моль/л.

Based on experimental data about density, viscosity and speed of ultrasound the comparison of equilibrium properties of poltava bischofite and 3M aqueous solution of magnesium chloride were done.

Одним з важливих і складних завдань сучасної молекулярної фізики є дослідження фізичних і хімічних властивостей розчинів електролітів зважаючи на їх широке практичне використання для потреб промисловості, будівництва, техніки, а також фармакології й медицини. Тому для розвитку нових технологій необхідні знання про рівноважні та кінетичні властивості таких систем.

Бішофіт – це природний мінеральний комплекс, що є надміцним хлор-магнієвим розсолом, який містить велику кількість різних мікроелементів (Cu, Fe, Mn, Se, Mb, Si, Ag, Au). Бішофіт застосовується в будівництві, сільському господарстві, нафтовидобуванні, хімічній і металургійній промисловості, але найважливіше застосування бішофіту – в медицині.

У світі всього відкрито три промислові родовища бішофіту – в Росії, під Волгоградом (глибина 1,5 км), Туркменістані (на поверхні) та в Україні, під Полтавою (глибина 2,5 км). Глибина залягання свідчить про те, що полтавський бішофіт має найбільший вік, і тому йому властиві більш широкі біологічні властивості.

У 1992 році було відкрито родовище бішофіту під Полтавою, де розпочалося його видобування і переробка, яке відрізняється від існуючих глибиною залягання (більше 2,5 км.), великим відсотком йодо-бромістих солей і мікроелементів, способом видобутку і технологією переробки. Кількісний склад основних компонентів при загальній мінералізації до 400 г/л полтавського бішофіту: магній (до 100 г/л), калій (5 г/л), кальцій (до 3 г/л), бром (до 3000 мг/л), йод (до 50 мг/л) [2, 4].

Бішофітотерапія показала себе потужним протизапальним фактором, який має загальнотонізуючу, імуностимулюючу, адаптогенну дію для нормалізації обмінних і нейровегетативних функцій організму. За рахунок наявних у складі мікро- і макроелементів передбачається наявність біологічно обумовленої дії на ферментативну діяльність та імунну систему, а за рахунок високого вмісту магнію – специфічної антагоністичної для кальцію активності, захисту серцево-судинної системи, поліпшення мозкового кровообігу, активізації обмінних процесів. Високий вміст йоду і броду розширює показання до застосування бішофіту для лікування хвороб щитовидної залози і нервової системи, атеросклерозу. Також володіє чітко вираженою антибактеріальною і спазмолітичною дією [2, 4].

Рекомендаціями до застосування полтавського бішофіту як бальнеологічного засобу є захворювання [5]:

- серцево-судинної системи (ішемічна хвороба серця, гіпертонічна хвороба 1-2 стадії, порушення темпу і ритму серця, тахікардія, синусна аритмія і екстрасистолія, нейроциркуляторна дистонія, захворювання периферичних судин, ендартерії);

- опорно-рухового апарату (деформуючий артроз, артрити, міозити, ревматоїдний артрит, остеохондроз хребта, хвороба Бехтерева та інші);
- периферичної нервової системи (люмбаго, неврити, невралгія, дискогенні радикуліти);
- хірургічні (наслідки травм, розтягу зв'язок, контрактури суглобів);
- пов'язані з наслідками радіаційних уражень (неврози, вегетосудинна дистонія, гіпотиреоз, артеріальна гіпертензія, порушення обміну речовин);
- клімактеричні розлади нервової і серцево-судинної системи у чоловіків і жінок;
- порушення загального самопочуття, зниження працездатності, в комплексі загальнотонізуючих і загальнооздоровчих процедур;
- хронічні холециститу і дискінезії жовчовивідних шляхів;
- дитячий церебральний параліч.

Наявні та перспективні методи застосування бішофіту такі як масаж, компреси, прогрівання, ванни і особливо електрофорез, фонофорез, магнітофорез, вимагають не лише клінічних обґрунтувань, але і повної фізико-хімічної картини молекулярних процесів, що протікають в бішофіті.

Експериментальні дослідження бішофіту і водного розчину хлориду магнію (з концентрацією 3,0 моль/л) проводилися в інтервалі температур 293–363 К. Густина (ρ) вимірювали пікнометричним методом з похибкою 0,01 %, кінематичну в'язкість (ν) вимірювали капілярним віскозиметром з похибкою 0,5 %, швидкість звуку (c_0) досліджували імпульсно-фазовим методом з похибкою ~0,1 %. Результати досліджень представлені в таблиці. Оскільки бішофіт є водним розчином багатьох солей з переважанням MgCl₂, то в першому наближенні його можна розглядати як розчин хлориду магнію. Аналіз експериментальних даних показує, що густина і температурний градієнт густини хлориду магнію дещо більший ніж бішофіту, температурна залежність в'язкості обох речовин має експоненціальний характер, в'язкість більша для бішофіту зважаючи на складний хімічний склад. Швидкість поширення звуку в бішофіті вища, а із зростанням температури, як і у воді, проходить через максимум. Така температурна залежність швидкості звуку характерна для багатьох водних розчинів електролітів і обумовлена зміною структури розчинів під впливом іонів розчиненої речовини [7].

Використовуючи дані про густина та швидкість звуку, ми розрахували значення модуля пружності K_0 і адіабатичної стисливості β_s згідно формули: $K_0 = \beta_s^{-1} = \rho \cdot c_0^2$.

Таблиця. В'язкопружні властивості полтавського бішофіту

T, K	$\rho, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$c_0, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_0 \cdot 10^{-7}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$	$\beta_s \cdot 10^{12}, \text{м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$
Бішофіт					
293	1246,4	3,4580	1815	410,59	243,55
303	1242,4	2,8512	1822	412,44	242,46
313	1238,4	2,2481	1827	413,37	241,91
323	1234,4	1,7815	1831	413,84	241,64
333	1230,4	1,5593	1834	413,85	241,63
343	1226,4	1,3862	1835	412,96	242,16
353	1222,3	1,2141	1835	411,58	242,97
363	1218,3	1,0849	1833	409,34	244,30
3М розчин MgCl_2					
293	1264,8	2,9237	1730	378,54	264,17
303	1258,4	2,3157	1736	379,24	263,68
313	1251,9	1,8342	1737	377,72	264,75
323	1245,5	1,4528	1735	374,92	266,72
333	1239,1	1,1507	1729	370,42	269,96
343	1232,6	0,9114	1720	364,65	274,23
353	1226,2	0,7219	1708	357,71	279,55
363	1219,7	0,5718	1692	349,18	286,38

Температурну залежність модуля пружності в рамках теорії Хіраї та Ейрінга можна описати рівнянням:

$$K_0 = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{\gamma RT}{V_\mu} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}\right),$$

УДК 548.4

Л. Стебленко, д-р фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., С. Науменко, пров. інж.,
Ю. Пивоваренко, мол. наук. співроб.,
Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.,
А. Курилюк, канд. фіз.-мат. наук, інж., Т. Волкова, пров. інж.,
Ю. Кобзар, канд. фіз.-мат. наук, мол. наук. співроб.

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВОДИ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Досліджено вплив електроактивованої води на мікротвердість контрольних зразків монокристалічного кремнію, та зразків Si, які були попередньо витримано у слабкому ($B = 0,17 \text{ Тл}$) магнітному полі. Зміни мікромеханічних характеристик кристалічного кремнію, що сталися внаслідок такого впливу, пояснюються з точки зору міждефектних перетворень, які протікають на поверхні кремнію.

The influence of electrochemical activation water on single silicon crystals micro hardness and Si samples previously keep in weak magnetic field ($B = 0,17 \text{ Tl}$) were studied. Variation of micro mechanical characteristics of silicon crystals are explained in terms of inderdefects transformation on silicon surface.

Починаючи з 1970 р. у науковій літературі з'являються повідомлення про руйнівний вплив електричного струму та електростатичних полів на кремнієві інтегральні схеми (ІС). Згідно таким повідомленням, ІС, що

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 й ентропії при виникненні в рідкій фазі вільного об'єму, який визначається як сукупність мікропустот, що з'являються внаслідок теплового руху [6].

У роботі [1] показаний зв'язок модуля пружності з міжмолекулярною взаємодією: чим більший модуль пружності, тим більша енергія міжмолекулярної взаємодії. Як видно з таблиці, модуль пружності, а отже і енергія міжмолекулярної взаємодії в бішофіті вища, ніж у розчині хлориду магнію. Це можна пояснити присутністю у складі бішофіту не лише хлориду магнію, але і солей калія, кальцію і бромю, а також мікроелементів.

За експериментальними даними про густину й адіабатичну стисливість були розраховані числа гідратації Z , які свідчать про сильну гідратацію катіонів Mg^{2+} у розчині. При гідратації катіони розрихлюють водневі зв'язки між молекулами води у її власній структурі. Тому із зростанням концентрації солі число розірваних водневих зв'язків збільшується, що призводить до ущільнення розчину [3]. Елементарні процеси створення і розпаду агрегатів з сольватоккомплексів супроводжуються зміною числа зв'язків між сольватоккомплексами, тому спостерігаються тепловий та об'ємний ефекти. Такі процеси можна описати нормальною реакцією, міра повноти якої є лінійною комбінацією мір повноти її природних реакцій [7].

У цілому ж бішофіту властиві кінетичні характеристики водних розчинів електролітів, а за фізико-хімічними властивостями він подібний до водного розчину хлориду магнію з концентрацією 3,0 моль/л.

1. Голик А.З. О связи сжимаемости и сдвиговой вязкости со структурой вещества в жидком состоянии // Укр. физ. журн. – 1962. – Т. 7. – № 8. – С. 806–812. 2. Казаков Ю.М., Катюхин О.В. Клиническая медицинская реабилитация и физиотерапия – Полтава: Интерграфика, 2008. 3. Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. – М., 1974. 4. Оржеховский В.В. Бишофитотерапия // Вестник физиотерапии и курортологии. – 2005. – № 3. – С. 62–71. 5. Полтавський бішофіт в медицині: дослідження та перспективи / М.С. Скрипніков, Ю.М. Казаков, О.В. Катюхин та інш. // Вісник Полтавського державного педагогічного університету імені В.Г. Короленка: зб. наук. праць. – Серія "Фізико-математичні науки. – 2000. – Вип. 1 (9). 6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л., 1982. 7. Шапаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в гидкостях – М.: , 1985.

Надійшла до редакції 30.11.11

відомо [1–5], що таке руйнування кремнієвих ІС може відбуватись не лише за умов виробництва, а й за умов експлуатації. Оскільки вихід з ладу кремнієвих ІС завдає значних економічних збитків [2, 4], ми вважали за доцільне вивчити явища, що його спричинюють.

На відміну від інших дослідників, увага яких була зосереджена на вивченні умов, за яких відбувається, викликаний дією електричного поля та електричного струму "пробій" кремнієвих ІС [2, 4, 5], ми дослідили процеси, що протікають на поверхні монокристалічного кремнію (базового матеріалу ІС) при його контакті з електроактивованою водою. Зазначений контакт може утворюватись на поверхні пластин кремнію, що знаходяться у вологому середовищі та підпадають під дію слабких електричних полів, в процесі їх електрохімічного полірування. Даний процес є одним з найбільш важливих етапів у виготовленні ІС.

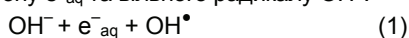
Відомо [6–9], що, дія електричного струму та постійного електричного поля на воду та водні розчини призводить до електрохімічної активації води (ЕХАВ). Внаслідок ЕХАВ:

- підвищується активність електронів у воді, яка знаходиться біля катоду (католіт);
- знижується активність електронів у воді, яка знаходиться біля аноду (аноліт);
- католіт набуває лужної реакції та властивостей відновника;
- аноліт набуває кислої реакції та властивостей окисника;
- поверхневий натяг католіту, у порівнянні з вихідною водою, збільшується;
- поверхневий натяг аноліту, у порівнянні з вихідною водою, зменшується;
- у католіті зменшується концентрація кисню та нітрогену і зростає концентрація водню та OH^- ;
- в аноліті – зменшується концентрація водню та нітрогену і зростає концентрація кисню, хлору та OH^- ;
- електропровідність католіту зменшується;
- електропровідність аноліту зростає.

Отже, наведений перелік доводить, що зміни, яких зазнають вода та водні розчини внаслідок ЕХА, є численними. Такими саме численними є міркування щодо природи явищ, які відбуваються у воді під час ЕХА.

Відомо [6–8], що ЕХА води призводить до підсилення дисоціації її молекул на іони H^+ та OH^- . Склад ЕХАВ не є сталим та може зазнавати подальших змін. Наприклад, вважається [6–8], що іони H^+ та OH^- можуть з'єднуватись з електронами (e^-) або позитронами (e^+), що виникають за ЕХА води, та перетворюватись на квазімолекули H^+e^- та OH^-e^+ . Такі квазімолекули присутні у воді постійно, але за врівноважених концентрацій не проявляють своїх властивостей [6–8]. Однак, вважається [6–8], що за дії зовнішнього електричного поля ці квазімолекули концентруються біля катоду та аноду, утворюючи стійкі фракції активованої води у вигляді водних розчинів квазікислоти H^+e^- (біля катоду) та квазілугу OH^-e^+ (біля аноду).

До того ж, іони OH^- , можуть дисоціювати з утворенням гідратованого електрону e^-_{aq} та вільного радикалу $\text{OH}^\bullet$:



Отже, у воді постійно присутня радикальна пара (РП) $e^-_{\text{aq}} + \text{OH}^\bullet$, яка знаходиться у "гратці" з молекул води і яка має переваги на взаємодію [8]. Як зазначається [8], присутність у воді РП $e^-_{\text{aq}} + \text{OH}^\bullet$ є наслідком фотодисоціації іона OH^- , що відбувається при освітленні води видимим світлом. За таких умов у воді можуть відбуватись й інші вільнорадикальні перетворення (ВРП) [8]:



Слід зазначити, що вільні радикали (ВР) є короткоживучими і з часом релаксують.

Слід також зазначити, що давно відомі каталітичні властивості ВР. Не виключено, що саме присутність у воді ВР є можливою причиною її особливих властивостей. Отже, вода завдяки наявності ВР повинна стати носієм каталітичних властивостей. Проте, пояснення зміни властивостей ЕХАВ за рахунок появи у її складі ВР квазікислоти H^+e^- (біля катоду) та квазілугу OH^-e^+ (біля аноду) не пояснює, наприклад, змін поверхневого натягу та електропровідності ЕХАВ, а отже – наведені теоретичні міркування, хоча й заслуговують на увагу, проте вимагають перевірки і обережного застосування.

Метою даної роботи було дослідити вплив електроактивованої води на мікротвердість контрольних (вихідних) зразків кремнію та зразків, які пройшли магнітну обробку.

Усвідомлюючи численність змін, яких зазнає вода внаслідок ЕХА, та недосконалість теоретичних міркувань, що пропонуються для пояснення таких змін, ми мали за мету, насамперед, детально охарактеризувати умови, за яких відбувається зміна властивостей кристалічного кремнію, що перебуває у вологому електроактивованому середовищі.

В експериментах використовували кристали кремнію n-типу, вирощені методом Чохральського та леговані фосфором до питомого опору $\rho = 4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$.

Магнітна обробка (МО), кристалічного кремнію полягала у витримці зразків Si в сталому магнітному полі з індукцією $B = 0,17 \text{ Тл}$ протягом 90 діб.

Схема для ЕХАВ в електричному полі наведена на рис. 1.

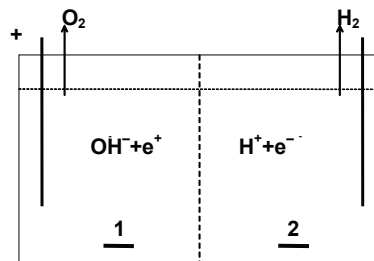


Рис. 1. Схема ЕХАВ в електричному полі:
1, 2 – зразки кристалічного кремнію, що контактують з анолітом (1) та католітом (2)

За умов експерименту різниця потенціалу між електродами становила 9В, що відповідає різниці потенціалів між електродами поширених джерел для живлення приладів, які містять кремнієві ІС. Час знаходження зразків кристалічного кремнію в католіті або аноліті становив 2 тижні.

Вимір мікротвердості зразків кремнію здійснювався стандартним методом на мікротвердомірі ПМТ-3М. Мікротвердість зразків кристалічного кремнію визначали до та після їх перебування в католіті або аноліті. Похибка у вимірах відносної мікротвердості становила 3 %.

Результати та їх обговорення. Проведені дослідження дозволили виявити певну особливість характеру зміни мікротвердості кристалічного кремнію, який зазнав впливу ЕХАВ (рис. 2):

- мікротвердість зразків кристалічного кремнію, які знаходились в аноліті, зменшувалась у порівнянні з вихідними (контрольними) зразками на 20 % – ефект зменшення мікротвердості кристалічного кремнію є сталим та не релаксує протягом 60 діб (залежність 1 на рис. 2);

- мікротвердість зразків кристалічного кремнію, які знаходились в католіті, у порівнянні з вихідними (контрольними) зразками практично не змінювалась (залежність 2 на рис. 2).

Слід зазначити, що після перебування як в аноліті, так і в католіті спостерігається зменшення коефіцієнта тріщиностійкості K_{1C} на 16 %.

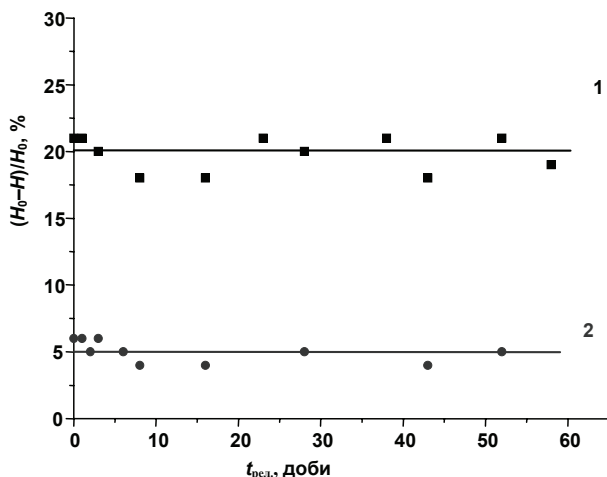


Рис. 2. Залежність відносної мікротвердості зразків кристалічного кремнію від часу, який минув після витримки у воді, що пройшли ЕХАВ в аноліті (1), в католіті (2): H_0 – мікротвердість вихідних (контрольних) зразків; H – мікротвердість зразків, що перебували в електроактивованій воді

З урахуванням можливих змін складу ЕХАВ можна припустити:

1. Кристалічний кремній, що контактує з ЕХАВ, активується внаслідок набуття його поверхнею електричного заряду.

2. Зменшення мікротвердості кристалічного кремнію, зразки якого перебувають в аноліті, може бути пов'язане з міждефектною взаємодією, яка відбувається при контакті кремнію з ЕХАВ.

3. Міждефектна взаємодія в аноліті полягає у протіканні твердотільних реакцій між обірваними зв'язками, що утворюються на поверхні кристалічного кремнію та ОН-радикалами. Внаслідок таких реакцій на поверхні зменшується кількість обірваних напружених кремнієвих зв'язків, що призводить до зменшення внутрішніх мікронапружень і, як наслідок, до зменшення мікротвердості поверхневих шарів зразків кристалічного кремнію, які знаходяться в аноліті.

4. У католіті, за рахунок взаємодій між ВР водню, утворюються молекули H_2 (реакції 2 та 3), які, на противагу ОН-радикалам, не можуть виступати каталізаторами процесів міждефектних взаємодій з обірваними зв'язками поверхні кристалічного кремнію. У зв'язку з цим, зміни мікротвердості кристалічного кремнію, що перебуває в католіті, не відбувається.

Як зазначалося, однією з цілей роботи було виявлення впливу ЕХАВ на магніто-механічний ефект (ММЕ), який полягає у зменшенні мікротвердості кристалів кремнію в результаті дії на них магнітного поля [10–12]. Отримані результати засвідчили, що після перебування в аноліті величина і характер релаксації ММЕ змінюється у порівнянні з поведінкою ММЕ при відсутності впливу. Раніше нами було доведено [10–12], що утворені в результаті магнітної дії киснево-вакансійні комплекси (О-V-комплекси), відомі в літературі як А-подібні дефекти [13], є метастабільними утвореннями, розпад

яких, через певний час (~12 діб), призводить до релаксації ММЕ. Як видно з рис. 3, ММЕ в кристалах кремнію, які перебували в аноліті, є пролонгованим. Така пролонгація може бути пов'язаною з перетворенням метастабільних киснево-вакансійних комплексів на стабільні структурні нанокластери. Зазначена стабілізація може виникати внаслідок міждефектних взаємодій. У нашому випадку можуть відбуватись взаємодії між О-V комплексами та, наприклад, ОН-радикалами, що присутні в аноліті. Утворення таких, стабільних, комплексів й гальмує, на нашу думку, релаксацію ММЕ. У той же час в католіті спостерігається різке прискорення релаксації ММЕ (рис. 3, залежність 3), що вказує на швидкий розпад О-V-комплексів, які утворилися при магнітній обробці кристалів кремнію.

ЕХАВ (залежність 2 на рис. 3).

Прискорення процесу розпаду структурних нанокластерів, сформованих за таких умов, може бути пов'язане з міждефектною взаємодією, яка відбувається на магнітоактивованій поверхні [10–14], між О – V комплексами і власними міжвузольними атомами (І). Дана взаємодія носить характер анігіляційного процесу:



де О-V_i – киснево-вакансійний комплекс (А-подібний центр), О_i – міжвузловий кисень.

Реакцію (4), яка призводить до розпаду комплексу "кисень-вакансія", у нашому випадку можна трансформувати так:

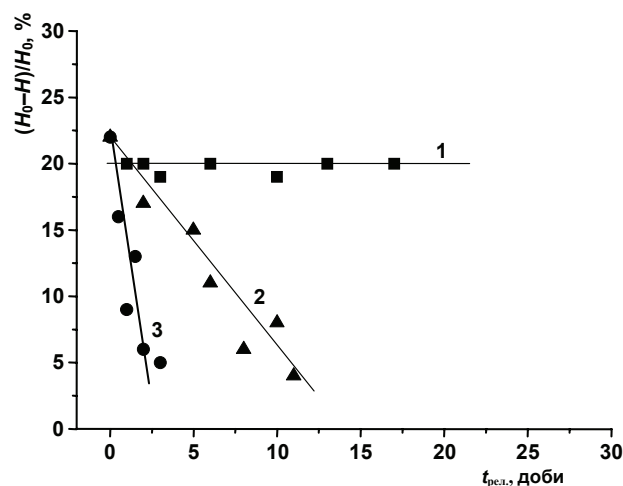
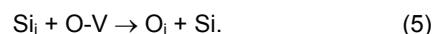


Рис. 3. Залежність ММЕ в кристалах кремнію від часу, який вони перебували в аноліті (1); в католіті (3). 2 – зміна ММЕ від часу, що минув після завершення магнітної обробки для зразків Si, які не зазнали дії ЕХАВ [10–12]: H_0 – мікротвердість вихідних (контрольних) зразків; H – мікротвердість зразків кремнію, змінена в магнітному полі

Не зважаючи на наведені міркування, слід визнати, що достеменних підстав для остаточних висновків щодо механізмів впливу ЕХАВ на мікротвердість кристалів кремнію ще не створено.

В той же час отримані нами результати дозволяють не лише краще, зрозуміти природу чинників, які впливають на монокристалічний кремній але й розглядати використання цих чинників як засобу захисту ІС від можливої деградації при їх виготовленні та експлуатації.

1. Сигунова А.В. // Радиотехника за рубежом, Вып. 18. — 1981. — С. 1–11. 2. Хорват Т., Берта И., Нейтрализация статического электричества. — 1981. — 89 с. 3. Вольдман С. Громоотводы для нанозлектроники // В мире науки, Фехраль. — 2003. С. 61–67. 4. Горлов М.И. Статическое электричество и полупроводниковая электроника // В мире науки, № 12. — 2006. — С. 1–11. 5. Горлов М.И., Емельянов А.В., Плебанович В.И. Электростатические заряды в электронике // Минск: "Белорусская наука". — 2006. — 295 с. 6. Кирпичников П.А., Бахир В.М., Гамер П.У., Добренков Г.А., Ликумович А.Г. О природе электрохимической активации сред // Доклады СССР, Т.286, № 3. — 1986. — С. 663–666. 7. Прилуцкий В.И., Бахир В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия // Москва: ВНИИИМТ, 1997. 8. Клосс А.И. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды // Доклады АН СССР, Т. 303, № 6. — 1988. — С. 1403–1407. 9. Рыжаков Д.С. Гульков А.Н., Гуляев В.Г., Козин А.В., Голохваст К.С. Исследование физико-химических параметров воды затворения при электрохимической активации и влияние на прочностные характеристики бетона // Известия Сахарского научного центра

РАН, Т.11, №2. — 2009. — С. 340–343. 10. Макара В.А., Кольченко Ю.Л., Стебленко Л.П., Руденко О.В., Науменко С.М. Вплив постійного магнітного поля на мікротвердість кристалів кремнію. // Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки, Вип.1. — 2003. — С. 377–383. 11. Макара В. А., Васильев М. А., Стебленко Л. П., Коплак О. В., Курилюк А. Н., Кобзарь Ю. Л., Науменко С. Н. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния // ФТП, Т.42, №9. — 2008. — С. 1061–1064. 12. Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П., Коплак О.В., Курилюк А.М., Кобзар Ю.Л., Науменко С.М. Вплив магнітної обробки на мікротвердість шарів кристалів кремнію // Фізика і хімія твердого тіла, Т. 10, № 1. — 2009. — С. 193–198. 13. Левин М. Н., Зон Б. А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si // ЖЭТФ, Т.111, №4. — 1997. — С. 1373–1397. 14. Косцов А. М., Косцова О. М., Левин М. Н. Метод контроля адсорбции на поверхности твердых тел по микроволновым спектрам отражения // Вестник ВГУ, Серия: физика, математика, № 2. — 2001. — С. 21–24.

Надійшла до редакції 08.04.12

УДК 548.4

Л. Стебленко, д-р фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., С. Науменко, пров. інж., О. Кріт, асп., Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., А. Курилюк, канд. фіз.-мат. наук, інж., О. Руденко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

ВПЛИВ МАГНІТОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ НА МІКРОМЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНІЮ

Досліджено зміну мікрOMEХАНІЧНИХ характеристик кристалів кремнію, які були попередньо витримані в магнітоактивованій воді. Виявлено складний двохстадійний процес релаксації мікротвердості, зміненої в "омагніченій" воді. Одержані результати можуть бути пов'язані з передачею кристалам кремнію через існуючі в "омагніченій" воді водневі зв'язки накопиченої структурної інформації.

The variation of micro mechanical characteristics of silicon crystals previously keep in magnetic activation water were studied. Two stage process micro hardness relaxation was found. The influence of electrochemical activation water on single silicon crystals micro hardness and Si samples previously keep in weak magnetic field ($B = 0,17$ Tl) were studied. Variation of micro mechanical characteristics of silicon crystals are explained in terms of inderfects transformation on silicon surface.

Як відомо [1–7], вода є сенсором слабких фізичних та хімічних впливів, які викликають зміну її фізико-хімічних властивостей та біологічної активності. Це положення впевнено аргументується експериментами, в яких показано, що вода після відповідної обробки зберігає змінені властивості протягом тривалого часу. Так, встановлено, що практично будь-який фізичний вплив на воду супроводжується появою біологічної активності, яка може зберігатись довгий час. Таку воду, зазвичай, називають активованою.

Фізичних факторів, які забезпечують одержання активованої води, дуже багато. Це статичні електричні та магнітні поля, квазістатичні та змінні електромагнітні поля різних частот – від долей Герц до 10^{14} Гц (діапазон КВЧ), видиме світло, лазерне випромінювання, тепла дія (вібрація, ультразвук), високий статичний тиск, понижений тиск (дегазування), мембранний електроліз, статичний і високочастотний розряд (холодна плазма), поєднання двох і більше перелічених факторів.

В багатьох випадках при активуванні води поряд з біологічною активністю виявляється також зміна фізико-хімічних характеристик водних систем, таких як рН, окисно-відновлювальний потенціал, електропровідність, діелектрична проникність, показник заломлення, спектри поглинання та випромінювання та інші [2–6]. Із перерахованих вище способів використання магнітного поля має, вірогідно, саму тривалу історію та широкий діапазон технологічних застосувань, серед яких найбільше розповсюдження одержав метод "омагнічування" водопровідної води з метою запобігання утворення накипу [2, 3]. Однак остаточного розуміння молекулярних механізмів зміни властивостей рідкої води в магнітному полі так і не досягнуто. Складається думка, що "омагнічуванню" піддається тільки природна вода, яка містить феромагнітні наночастинки і протікає через неоднорідне магнітне поле. Однак, результати багатьох експериментів не дозволяють погодитись з цією точкою зору, як з єдино вірною.

На нашу думку, цікавим з наукової точки зору і доцільним з практичної точки зору є вивчення впливу магні-

тоактивованої води не лише на біологічні об'єкти, але й на тверді тіла, зокрема на напівпровідникові кристали. Подібні дослідження, фактично, відсутні в літературі.

Усвідомлюючи чисельність змін, яких зазнає вода внаслідок "омагнічування", ми мали за мету дослідити стимульовані магнітоактивованою водою зміни мікрOMEХАНІЧНИХ характеристик, зокрема – мікротвердості монокристалічного кремнію, що перебуває у вологому "омагніченому" середовищі. В роботі досліджувались кристали кремнію n- та p-типу провідності, вирощені по методу Чохральського.

Схема експерименту полягала в наступному. В "омагніченій" за допомогою постійного магніту воді розміщувались кристали кремнію, які витримувались у вологому "омагніченому" середовищі протягом 45 діб. Після вилучення зразків Si з "омагніченої" води здійснювались виміри мікротвердості на приладі ПМТ-3. Змінено внаслідок своєрідної "магнітної обробки" значення мікротвердості (Н) порівнювалось зі значенням мікротвердості еталонного (контрольного) зразка Si, після чого розраховувалась величина відносної мікротвердості $\eta = \frac{H - H_0}{H_0} \cdot 100\%$. Похибка у визначенні величини η складала 3 %.

Оцінка величини η здійснювалась не лише відразу після вилучення зразків Si з "омагніченої" води, але й протягом тривалого часу після завершення специфічної магнітної обробки води.

Одержані результати (рис. 1 та рис. 2) дозволили виявити наступні особливості у зміні мікротвердості зразків Si при дії на них "омагніченої" води.

Як видно з рис. 1, а та б мікротвердість у кристалах Si n-типу після завершення магнітної обробки зменшувалась на ~20 %, у кристалах Si p-типу на ~17 % після чого тривалий час (~45 діб) релаксувала до значень, притаманних контрольним зразкам Si. При цьому був виявлений своєрідний двох стадійний характер релаксації величини відносної мікротвердості. Характерно,

що між стадіями релаксації ефекту зміни мікротвердості (I та II) існували стадії його стабілізації (стадії III та IV).

Розглянемо можливі механізми впливу "омагнічення" води, які дозволяють нам пояснити одержані експериментальні дані. Перш за все зазначимо, що на порівняно простій фізичній моделі – воді – нам вдалося спостерігати елементарний акт накопичення водою інформації про зовнішнє магнітне поле та передачу її зразкам кремнію, що знаходились в омагніченій воді.

У воді і водних розчинах за рахунок кооперативного характеру водневих зв'язків реалізуються великі льодо-подібні структурні ансамблі молекул води. Енергію утворення таких ансамблів можна порівняти з енергією теплового руху. Перебуваючи під магнітною дією вода може запам'ятати магнітний вплив і набути певних властивостей [9]. Накопичена в матриці (воді) структурна

інформація може передаватись через водневі зв'язки тим об'єктам, які в ній знаходяться. Можна також припустити, що, подібно до перебування в магнітному полі [10], перебування зразків в омагніченій воді призводить до підвищення хімічної активності поверхневих шарів кремнію. Як наслідок, зростає адсорбція гідратованих іонів на поверхні кремнію та має місце протікання твердофазних між дефектних реакцій. Вищезазначені процеси призводить до структурної перебудови та до зміни мікротвердості, як безпосередньої структурно-залежної характеристики кристалів. Складний (багатостадійний) характер релаксації ефекту зміни мікротвердості, який спостерігається після вилучення зразків Si з "омагніченої" води можна зрозуміти, якщо прийняти до уваги, що в потенціальному профілі взаємодії двох молекул H_2O є не один мінімум, а два [11].

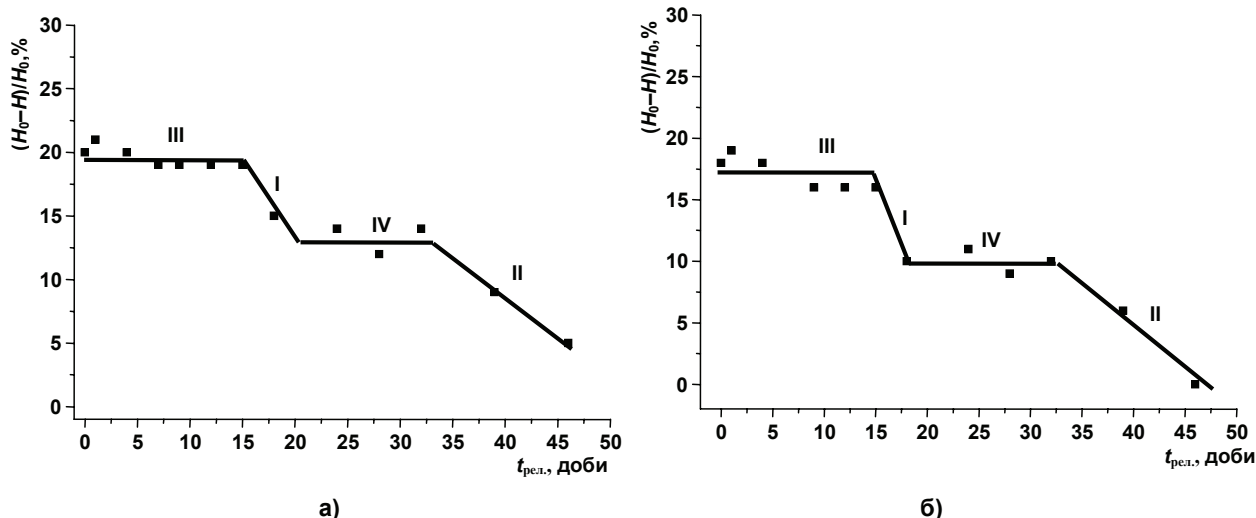


Рис. 1. Залежність відносної мікротвердості від часу, що минув після вилучення зразків кремнію з "омагніченої" води. Зразки кремнію: а) Si n-типу; б) Si p-типу

Двохмийний потенціал опосередковано свідчить про наявність двох фаз – однієї з високою густиною і другої – з низькою густиною, тобто свідчить про наявність поліморфізму у воді [11]. Це явище спостерігається, наприклад, у переохолодженій воді. Гіпотетичному потенціальному профілю відповідають дві стійкі, але різні конфігурації кластерів з двох взаємодіючих молекул води (перша з яких відповідає фазі з великою густиною, друга – з меншою). Можливо, що властивість поліморфізму притаманна і "омагніченій" воді. Наслідком поліморфізму може бути складний багатостадійний процес релаксації ефекту зміни мікротвердості в зразках Si, які пройшли обробку в омагніченій воді.

1. Пресман А.С. Электромагнитные поля и живая природа. М.: Наука, 1968, 288 с. 2. Холодов Ю.А. Магнетизм в биологии. М.: Наука, 1970,

96 с. 3. Киссен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1982, 296 с. 4. Девятков Н.Д., Голант М.Б., Бецкий О.В. Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности. М.: Радио и связь, 1991, 168 с. 5. Темурьянц Н.А., Владимирский Б.М., Тишкин О.Г. Сверхнизкочастотные электромагнитные сигналы в биологическом мире. Киев.: Наукова думка, 1992, 186 с. 6. Бинга В.Н. Магнитобиология. Эксперименты и модели. М.: МИЛТА, 2002, 592 с. 7. Лобышев В.И. Вода как сенсор слабых воздействий физической и химической природы. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. LI, № 1., с. 107–114. 8. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитная гидрофизика и природные явления. С-П.: С-П. государственный аграрный университет, 1995, 270 с. 9. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. // Основы физики воды. Киев: "Наукова думка", 1991, 672 с. 10. Косцов А. М., Косцова О. М., Левин М. Н. Метод контроля адсорбции на поверхности твердых тел по микроволновым спектрам отражения. // Вестник ВГУ, серия: физика, математика. – 2001. – № 2 – С. 21–24. 11. Головин Ю. И. Вода и лёд – знаем ли мы о них достаточно? // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 9. – С. 66–72.

Надійшла до редакції 08.04.12

УДК 530.145(049.3):532.11:534.0:539.21

А. Супрун, канд. фіз.-мат. наук, Л. Шмельова, канд. фіз.-мат. наук

ФЕНОМЕН "РЕЛЯТИВІСТСЬКОГО" НАБЛИЖЕННЯ У ДИНАМІЦІ КВАЗІЧАСТИНОК

У роботі проаналізовані основні принципи побудови динамік класичного типу для квазічастинок у збуджених середовищах з дисперсією у вигляді залежностей $E(k)$, $\omega(k)$, $k(\omega)$ або $\varepsilon(\omega, k) = 0$, де ε – діелектрична проникність середовища (плазми). Результати аналізу були продемонстровані на прикладі електронних збуджень кристалів для найпростішого випадку. Було показано, що такі збудження одночасно описуються трьома способами. Перший – квантовий (базовий для твердих тіл), який дає описання розглянутих збуджень у термінах хвильової функції і власного значення для енергії. Другий – класичний, випливає з першого, і сформульований відносно хвильового імпульсу. Третій спосіб описання практично збігається з відомим динамічним описанням вільної релятивістської частки. З'ясовано питання про "взаємовідносини" всіх описань між собою. Наведений у роботі аналіз дає можливість робити правильний перехід від одного описання до іншого в застосуваннях, пов'язаних з переносом енергії, заряду та інших характеристик.

© Супрун А., Шмельова Л., 2012

In paper the main principles of construction of dynamics of the classical type for quasi-particles in the excited mediums with a dispersion in the form of dependences $E(\mathbf{k})$, $\omega(\mathbf{k})$, $k(\omega)$ or $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$, where ε – dielectric constant of medium (plasma) are analyzed. Results of the analysis were demonstrated on an example of the electron excitation in the crystals for the elementary case. It was shown, that these excitations are simultaneously described in three ways. The first – quantum (is base for solid) gives the description of the excitations in terms of a wave function and an eigenvalue of energy. The second is the classical – follows from the first, and is formulated concerning a wave pulse. The third method of the description practically coincides with the known dynamic description of the free relativistic particle. The question on "mutual relations" of all descriptions among themselves is found out. The analysis given in article enables to do correct transition from one description to other in the applications, related to the transfer of energy, charge and other descriptions.

Вступ. Порівняння фундаментальних властивостей квазічастинок з відповідними властивостями реальних частинок, зокрема динамічних властивостей, може виявитись корисним, принаймні, з двох точок зору. По-перше, для адекватного застосування класичного способу описання збуджених станів середовищ в термінах квазічастинок при інтерпретації експериментальних результатів в широкому діапазоні динамічних параметрів цих збуджень (хвильові вектори, квазіімпульси, динамічні ефективні маси, швидкості та інше) та їх фізичних властивостей (перенос енергії [1, 5, 6, 11], заряду [8], або інших фізичних характеристик [4], впливи зовнішніх полів на ці процеси, тощо). А, по-друге, для більш повного розуміння фізичних властивостей реальних частинок.

В роботі аналізуються загальні динамічні властивості вільних квазічастинок, засновані на одній з важливих характеристик середовищ – на дисперсійній залежності енергії або частоти від хвильового вектора [2, 3, 7, 10, 12, 13, 19, 20]. Саме ця залежність визначає можливість описання збуджених станів середовищ у термінах частинок класичного типу в широкому діапазоні динамічних параметрів. Аналізуються також умови, при яких описання динамічних властивостей квазічастинок практично співпадає з аналогічними властивостями реальних релятивістських частинок. Пропонується інтерпретація фізичної природи дуальностей динамічних властивостей квазічастинок і розглянута проблема співвідношення квантового та класичного способів їх описання у випадку збуджених станів кристалів.

Загальні зауваження. Головною особливістю середовищ є те, що вони являють собою системи багатьох тотожних взаємодіючих об'єктів – атомів, молекул, тощо. Але мають, при цьому, особливі, притаманні тільки середовищу, властивості. Як вже відмічалось, однією з важливих характеристик середовищ (особливо при їх збудженнях) є, так звані, дисперсійні залежності енергії від хвильового вектора: $E(\mathbf{k})$. В деяких випадках [2, 3, 13, 19, 20] працюють із залежністю частоти від хвильового вектора: $\omega(\mathbf{k})$, або з неявно заданою такою залежністю, наприклад, у вигляді: $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$, де ε – діелектрична проникність середовища (найчастіше плазми). Але у будь-якому випадку все можна сформулювати у термінах залежності $E(\mathbf{k})$, тому далі мова йтиме лише про неї.

Відомо [18], що коли енергія є функцією від параметра, або фізично спорідненої групи параметрів, то зміст такої енергії інтерпретується в залежності від фізичного змісту параметрів. Наприклад, якщо параметри ототожнюються виключно з імпульсами деяких об'єктів класичної природи (матеріальні точки), то енергія набуває змісту класичного гамільтоніану системи цих об'єктів. Якщо ж ці параметри ототожнюються із швидкостями – то енергія набуває змісту їх класичного лагранжіану. Останнє зауваження важливе для подальшого в тому розумінні, що одна й та сама енергія може інтерпретуватися і як гамільтоніан, і як лагранжіан.

Що стосується параметра $\mathbf{k}$, то його завжди ототожнюють з імпульсом: $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$, який у квантовій механіці називають хвильовим імпульсом, а у теорії твердого тіла – квазіімпульсом. У цьому розумінні відповідні залежності $E(\mathbf{k})$ відразу набувають змісту гамільтоніанів, тобто:

$$E(\mathbf{k}) \equiv H(\mathbf{P}). \quad (1)$$

Слід зауважити, що у твердих тілах енергії $E(\mathbf{k})$ завжди являються власними значеннями операторів Гамільтона, отже, мають і пряме гамільтонове походження. Зрозуміло, що після констатації (1) зразу можна знайти швидкість цього класичного об'єкту у відповідності до рівнянь Гамільтона:

$$V_i = \partial H(\mathbf{P}) / \partial P_i \equiv (1/\hbar) (\partial E(\mathbf{k}) / \partial k_i) \equiv \partial \omega(\mathbf{k}) / \partial k_i. \quad (2)$$

Перш за все з цього означення видно, що отримана швидкість співпадає з груповою швидкістю процесів у середовищах: $\partial \omega(\mathbf{k}) / \partial k_i$ (наприклад, у плазмі), а також з ефективною швидкістю квазічастинок у твердих тілах: $(1/\hbar) (\partial E(\mathbf{k}) / \partial k_i)$. Тобто, і групова, і ефективна швидкості є звичайними гамільтоновими швидкостями деякого об'єкту класичної природи і залежать від імпульсу $\mathbf{P}$ або від хвильового вектора $\mathbf{k}$. Приймаючи до уваги означення (2) зразу можна помітити, що у загальному випадку швидкість $\mathbf{V}$ з компонентами V_i є функцією від імпульсу $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$ з компонентами $P_j = \hbar k_j$. Отже можна означити і масу, яка, у найзагальнішому випадку, має тензорну природу і первинно означається як тензор оберненої маси:

$$\begin{aligned} m_{ij}^{-1} &= \partial V_i / \partial P_j \equiv (1/\hbar) (\partial V_i / \partial k_j) \equiv \\ &\equiv (1/\hbar^2) (\partial^2 E(\mathbf{k}) / \partial k_i \partial k_j) \equiv \partial V_i / \partial P_j. \end{aligned} \quad (3)$$

Як видно з (3), цей тензор симетричний відносно головної діагоналі. Важливою особливістю такого означення маси є те, що воно найбільш загальне. Тобто не залежить від окремих точок дисперсійної залежності [7, 12] або конкретики розглядуваного середовища. До того ж тензор оберненої маси m_{ij}^{-1} є динамічним параметром, оскільки залежить від імпульсу $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$.

Виникає питання – що це за маса і чи може таке її означення якимось корелювати із феноменологічною інертною масою?

Для відповіді на це питання слід прийняти до уваги, що залежності $E(\mathbf{k})$ та $\mathbf{V}(\mathbf{k})$ являють собою параметричний вид залежності енергії від швидкості. Тобто, формально виключаючи параметр $\mathbf{k}$ можна отримати ту саму енергію у вигляді функції від швидкості. Але якщо енергія є функцією від швидкості, то вона має статус лагранжіану, тобто по аналогії з записом (1) формально можна записати і таку рівність:

$$E(\mathbf{k}) \equiv L_m(\mathbf{V}). \quad (4)$$

Походження індексу "m" пов'язане з терміном "механічний" і стане зрозумілим після формули (10). На

перший погляд та обставина, що одна й та сама енергія є одночасно і гамільтоніаном, і лагранжіаном викликає подив. Але з іншого боку з означень (1), (2) випливає, що це завжди буде так, оскільки ці означення завжди мають форму параметричної залежності енергії від швидкості. Оскільки лагранжіан, точніше похідна $\partial L_m(\mathbf{V})/\partial V_i$, означає імпульс, то з'ясуємо що це за імпульс і як він відноситься до імпульсу $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$. Позначимо цей імпульс через $\mathbf{P}_m$. Тоді:

$$\mathbf{P}_m^{(i)} = \partial L_m(\mathbf{V})/\partial V_i. \quad (5)$$

Оскільки залежність $L_m(\mathbf{V})$ в розглядуваному зараз загальному випадку, тобто без конкретизації явного вигляду енергії $E(\mathbf{k})$, не відома, то скористаємося тим, що ця енергія одночасно є і гамільтоніаном відносно імпульсу $\mathbf{P}$. Тоді (5) можна подати у вигляді: $\mathbf{P}_m^{(i)} = (\partial H(\mathbf{P})/\partial P_j)(\partial P_j/\partial V_i)$. Приймаючи до уваги (2) це означення зразу можна привести до вигляду:

$$\mathbf{P}_m^{(i)} = V_j \cdot (\partial P_j/\partial V_i). \quad (6)$$

Тепер необхідно показати, що похідні $\partial P_j/\partial V_i$ однозначно визначають тензор прямої маси: m_{ij} . Дійсно, якщо це так, тобто, якщо:

$$m_{ij} = \partial P_i/\partial V_j, \quad (7)$$

то повинна виконуватись рівність:

$$m_{ik}^{-1} m_{kj} = \delta_{ij}. \quad (8)$$

Підставляючи у (8) означення, приведені в правих частинах (3) та (7), матимемо:

$$m_{ik}^{-1} m_{kj} = (\partial V_i/\partial P_k)(\partial P_k/\partial V_j) = \partial V_i/\partial V_j = \delta_{ij}.$$

Тобто співвідношення (8) виконується завжди, оскільки компоненти V_i вектора швидкості $\mathbf{V}$ незалежні. Аналогічно, виходячи з незалежності компонент P_i вектора $\mathbf{P}$, можна показати, що $m_{ik} m_{kj}^{-1} = \delta_{ij}$ також.

Тепер можна повернутися до рівності (6), у якій скористаємося означенням (7). В результаті матимемо:

$$\mathbf{P}_m^{(i)} = m_{ij} V_j. \quad (9)$$

Тут зразу була врахована симетричність тензорів m_{ij} та m_{ij}^{-1} . Як видно із співвідношення (9) імпульс $\mathbf{P}_m$ відрізняється від імпульсу $\mathbf{P}$, принаймні двома обставинами: означеннями та різним відношенням до маси. За означенням $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$, але:

$$\mathbf{P}_m = \hat{m} \cdot \mathbf{V}. \quad (10)$$

Тут для тензора маси використане типове позначення: $\hat{m}$. Стосовно відношення імпульсів до цієї маси, то імпульс $\mathbf{P}_m$, як видно із (9) та (10), є узагальненим означенням звичайного механічного імпульсу, оскільки у частинному випадку, коли $m_{ij} = m \delta_{ij}$, співвідношення (9) та (10) зводяться відповідно до виразів: $\mathbf{P}_m^{(i)} = m V_i$ та $\mathbf{P}_m = m \mathbf{V}$. Хвильовий імпульс $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$ від маси не залежить, але, згідно означення (3), визначає її, роблячи, по-перше, масу динамічним параметром, а, по-друге, тензором.

Важливо для подальшого також і те, що енергія $E(\mathbf{k})$ одночасно є гамільтоніаном по відношенню до

хвильового імпульсу $\mathbf{P}$ та лагранжіаном по відношенню до механічного імпульсу $\mathbf{P}_m$.

Та обставина, що вільна квазічастинка має фактично два рівноправні описання класичного типу, засновані на рівностях:

$$E(\mathbf{k}) \equiv H(\mathbf{P}) \equiv L_m(\mathbf{V}), \quad (11)$$

породжує додаткову дуальність класично-класичного типу (крім відомої квантово-класичної дуальності, притаманної, в першу чергу, реальним частинкам, а також і квазічастинкам у твердих тілах). Між цими двома описаннями, крім (11), існує ще одна "точка перетину": обидва описання мають спільну швидкість $\mathbf{V}$, означену загальними співвідношеннями:

$$\mathbf{V} = \nabla_{\mathbf{P}} \{H(\mathbf{P})\} \equiv (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{k}} \{E(\mathbf{k})\}.$$

Взагалі-то, цю рівність можна було б продовжити співвідношенням $\mathbf{V} = \nabla_{\mathbf{P}_m} \{H_m(\mathbf{P}_m)\}$, але для цього треба спочатку означити гамільтоніан $H_m(\mathbf{P}_m)$. Це можна зробити у загальному вигляді, виходячи з приведених вище, теж загальних, означень для $L_m(\mathbf{V})$ та $\mathbf{P}_m$. Але крім $H_m(\mathbf{P}_m)$ для повної симетрії щодо обох динамічних описань слід було б знайти також і лагранжіан $L(\mathbf{V})$, який, на відміну від $L_m(\mathbf{V})$, відноситься до хвильового, а не механічного описання. Але таку роботу доцільніше вже виконувати при конкретизації дисперсійної залежності $E(\mathbf{k})$, що буде детально розглядатись далі.

Динаміка квазічастинок в твердих тілах. Основні співвідношення. Обговорені у попередньому розділі загальні питання тут будуть розглянуті на прикладі найпростіших збуджень одночастинкового типу у кристалах. До таких збуджень, зокрема, відносяться інжектовані у зону провідності напівпровідника або діелектрика електрони. В прикладному плані вони забезпечують перенос заряду або струм. Також до таких збуджень відносяться екситони френкелевського типу у молекулярних кристалах, які забезпечують перенос енергії.

Такий вибір обумовлений, по-перше, тим, що поняття квазічастинки вперше виникло при дослідженні кристалів, а по-друге, у кристалів первинне описання їх збуджень, на відміну, наприклад, від плазми, є квантовим, що дає можливість прослідкувати "взаємовідносини" не тільки між означеними вище описаннями класичного типу, але й кожного з них – з первинним квантовим описанням. Подібний аналіз дає можливість коректно переходити від квантового описання збудженого стану кристалу до одного з його класичних аналогів. Коректне виконання такого переходу важливе, оскільки класичне описання значно полегшує інтерпретацію результатів досліджень і тому часто використовується. З іншого боку встановлення основних властивостей подібних "взаємовідносини" між різними описаннями може мати не останнє значення у розумінні, або навіть походженні, основних властивостей і реальних частинок.

Типовий гамільтоніан для одночастинкових збуджень у твердих тілах без врахування відгуку кристалічної ґратки на ці збудження, має вигляд [14–17]:

$$\begin{aligned} E_r(\{a\}) = & \\ = (1/2) \left\{ \sum_{nl} W_{n,n+1} + \sum_n D_n^f |a_n|^2 + \sum_{nl} M_{n,n+1}^f (a_n^* a_{r,n+1} + a_{r,n+1}^* a_n) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Слід зауважити, що тут розглядатимемо тільки кристали з простою ґраткою (один атом або одна молекула

у елементарній комірі), що надалі забезпечуватиме, так звані, нормальні дисперсійні залежності – з мінімумом у точці $\mathbf{k} = 0$. Штрихи у символів подвійних сум тут означають, що вектори ґратки $\mathbf{n}$ приймають всі можливі значення, включаючи і $\mathbf{n} = 0$, а вектори $\mathbf{l}$ – всі ті ж значення, крім $\mathbf{l} = 0$. У гамільтоніані (12), який є функціоналом по відношенню до величини a_m , вектори $\mathbf{n}$ та $\mathbf{l}$ визначають просторове положення окремого атома. Оскільки у твердих тілах – це вектори кристалічної ґратки, то в цьому випадку вони теж можуть бути варіюваними змінними функціоналу, при умові врахування реакції ґратки на збудження [1, 5, 6, 11, 14–17]. Сама величина a_m за означенням має зміст невідомої частини хвильової функції електронної підсистеми кристалу. Вона підлягає визначенню умовою динамічної гамільтонової мінімізації [11, 14] функціоналу (12), одночасно визначаючи і власні значення $E_f(\mathbf{k})$. Ця умова еквівалентна процедурі приведення до діагонального вигляду оператора, який відповідає функціоналу (12), а сама процедура дає можливість знайти енергію $E_f(\mathbf{k})$ безпосередньо на рівні оператора [1]. Величина a_m означає просторово-часовий розподіл збудження в межах кристалу та часу існування збудження. Її важливою особливістю є те, що вона залежить від індексу f . А він, в свою чергу, визначає квантовий стан кристалу, у який відбулося збудження, або інжектовано електрон.

Інші, задані, частини хвильової функції кристалу означають матричні елементи $w_{n,n+1}$, D_n^f та $M_{n,n+1}^f$. Енергія $w_{n,n+1}$ у (12) інтерпретується як енергія взаємодії між окремими атомами, або молекулами. Енергія D_n^f визначає вже зміну у взаємодії між атомами або молекулами при появі в середовищі збудження. Нарешті, матричний елемент $M_{n,n+1}^f$ теж має зміст додаткової між-атомної або міжмолекулярної взаємодії, що виникає при збудженні середовища. Але він визначає не стільки зміну у взаємодії, скільки процеси переносу (трансляції) збудження по простору середовища, оскільки фактично описує стани з одночасним перебуванням збудження у двох різних просторових положеннях: $\mathbf{n}$ та $\mathbf{n} + \mathbf{l}$. Тому енергію $M_{n,n+1}^f$ називають матричним елементом резонансної обмінної взаємодії.

Якщо в кристалі виконані (або вважаються виконаними) три умови ідеальності: 1) кристал має нескінченні розміри; 2) він не має дефектів кристалічної ґратки; 3) у ньому не враховується локальний відгук кристалічної ґратки на електронні збудження, то потенціальна енергія D_n^f не залежить від змінної $\mathbf{n}$. Тобто можна покладати $D_n^f = D_0^f$. Тоді функціонал (12) набуває значно простішого вигляду:

$$E_f(\{a\}) = E_f^{(0)} + (1/2) \sum_n M_{n,n+1}^f (a_m^* a_{f,n+1} + a_{f,n+1}^* a_m), \quad (13)$$

Тут введені позначення: $E_f^{(0)} \equiv U_0 + D_0^f N_f / 2$ – фіксована частина енергії по відношенню до варіюваних змінних $\{a_m\}$ та $\{a_m^*\}$. При цьому: $U_0 \equiv \sum_n w_{n1} / 2$ – загальна потенціальна енергія всього кристалу, а $N_f \equiv \sum_n |a_m|^2$ – норма величин a_m по змінній $\mathbf{n}$. Зазвичай функції a_m будують так, щоб вони були нормовані

на одиницю, тобто, щоб виконувалась умова $N_f = 1$. В загальному випадку достатньо вимагати лише скінченності норми: $N_f < \infty$, а більш жорстка умова: $N_f = 1$, актуальна тільки тоді, коли мова йде про те, щоб функції a_m утворювали базисну систему. Користуючись процедурою динамічної гамільтонової мінімізації [11, 14]: $i\hbar(\partial a_m / \partial t) = \partial E_f(\{a\}) / \partial a_m^*$, можна отримати рівняння:

$$i\hbar(\partial a_m / \partial t) = -(1/2) \sum_l M_l^f (a_{f,n+1} + a_{f,n-1}). \quad (14)$$

Тут зразу були враховані дві обставини [14]: те, що матричні елементи $M_{n,n+1}^f$ в умовах ідеального кристалу залежать лише від різниці нижніх індексів, і те, що у типових кристалах вони від'ємні. Врахування цих двох обставин приводить функціонал (13) до вигляду:

$$E_f(\{a\}) = E_f^{(0)} - (1/2) \sum_n |M_l^f| (a_m^* a_{f,n+1} + a_{f,n+1}^* a_m). \quad (15)$$

Оскільки простір кристалу дискретний за змінними $\mathbf{n}$, $\mathbf{m}$, то видно, що (14) являє собою лінійну систему комплексних рівнянь змішаної диференціально-різницевої природи. Оскільки система комплексна, то спершу представимо функції a_m у загальному вигляді:

$$a_m(t) = \varphi_m(t) \cdot \exp[i \cdot \Gamma_m(t)]. \quad (16)$$

Після підстановки (16) у (14) і розділення дійсної та уявної частин, система (14) розпадається на дві підсистеми відносно величин φ_m та Γ_m :

$$\begin{aligned} & \hbar(\partial \varphi_m / \partial t) + \\ & + (1/2) \sum_l |M_l^f| \{ \varphi_{f,n+1} \sin(\Gamma_{f,n+1} - \Gamma_m) - \varphi_{f,n-1} \sin(\Gamma_m - \Gamma_{f,n-1}) \} = 0; \\ & \hbar \varphi_m (\partial \Gamma_m / \partial t) = \\ & = (1/2) \sum_l |M_l^f| \{ \varphi_{f,n+1} \cos(\Gamma_{f,n+1} - \Gamma_m) + \varphi_{f,n-1} \cos(\Gamma_m - \Gamma_{f,n-1}) \}. \end{aligned}$$

Перше наближення, яке приводить до динаміки квазічастинок, тотожної до динаміки вільної релятивістської частинки – **це наближення плоскої хвилі у фазі**. Його можна називати ще лагранжево-гамільтоновим. Мабуть це головне наближення, яке дає можливість порівнювати динаміки. Воно полягає в тому, що фазова функція Γ_m покладається рівною $\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} - \omega_f t$, тобто: $\Gamma_m = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} - \omega_f t$. Тоді для хвильової функції (16) матимемо: $a_m(t) = \varphi_m(t) \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} - \omega_f t)]$, а остання система набуває вигляду:

$$\hbar(\partial \varphi_m / \partial t) + (1/2) \sum_l |M_l^f| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \{ \varphi_{f,n+1} - \varphi_{f,n-1} \} = 0; \quad (17)$$

$$(1/2) \sum_l |M_l^f| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \{ \varphi_{f,n+1} + \varphi_{f,n-1} \} + \hbar \omega_f \varphi_m = 0. \quad (18)$$

Але, після того, як фаза була задана фактично виникли дві підсистеми для визначення однієї величини: $\varphi_m(t)$. Це означає, що потрібно шукати які-небудь умови сумісності. Однією з таких умов є умова, коли $\varphi_m(t)$ означена як константа: $\varphi_m(t) \equiv \varphi_f = \text{constant}$. Тоді функція (16) набуває вигляду, відомого як хвильова функція плоскої хвилі:

$$a_m(t) = \varphi_f \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} - \omega_f t)]. \quad (19)$$

При цьому підсистема (17) задовольняється тотожно, а підсистема (18), після скорочення на φ_f , зводить-

ся до рівності: $\hbar\omega_f(\mathbf{k}) = -\sum_i |M_i^f| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})$. Розв'язок (19),

як хвильова функція, поганий тим, що у нескінченному просторі не має скінченної норми. Тобто $N_f = \infty$. У цьому розумінні і говорять про наближеність умов ідеальності, зокрема першої з них, маючи на увазі необхідність врахування скінченності кристалу в умові: $N_f = \sum_n |a_n|^2$. У

цьому випадку умова нормування зводиться до вигляду: $N_f = N\varphi_f^2$, де N – число атомів або молекул у розглядуваній області кристалу. Оскільки в даному разі невизначеними є два параметри: N_f та φ_f , то, зазвичай, покладають $N_f = 1$, роблячи хвильову функцію наближено нормованою на одиницю. При цьому: $\varphi_f = 1/\sqrt{N}$, а (19) набуває вигляду:

$$a_n(t) = (1/\sqrt{N}) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} - \omega_f t)]. \quad (20)$$

Підстановка (20) у енергію (15) дає шуканий закон дисперсії для розглядуваного випадку відсутності відгуку кристалічної ґратки на збудження:

$$\varepsilon_f(\mathbf{k}) = -\sum_i |M_i^f| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \equiv \hbar\omega_f(\mathbf{k}), \quad (21)$$

де позначено $\varepsilon_f(\mathbf{k}) \equiv E_f(\mathbf{k}) - E^{(0)}$. Оскільки енергія $\varepsilon_f(\mathbf{k})$ співпадає з власним значенням $E_f(\mathbf{k})$ з точністю до постійного доданку $E^{(0)}$, то у всіх динамічних означеннях попереднього розділу можна використовувати саме $\varepsilon_f(\mathbf{k})$ замість $E_f(\mathbf{k})$.

Співвідношення (21) дає можливість дещо конкретизувати загальні динамічні властивості квазічастинок для кристалів з простою ґраткою. Дійсно, підставляючи енергію (21) у означення (2) та (3) для швидкості і тензора оберненої маси знаходимо вже досить конкретні вирази: $V_f^{(i)}(\mathbf{k}) = (1/\hbar) \sum_l |l_l| |M_l^f| \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l})$ та

$$m_{ij}^{-1}(\mathbf{k}) = (1/\hbar^2) \sum_l |l_l| |l_j| |M_l^f| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}).$$
 Тут через $|l_l|$, $|l_j|$

позначено проекції вектора ґратки $\mathbf{l}$ на координатні напрямки: $\{i, j\} = \{x, y, z\}$. З приведених виразів видно, що, розв'язавши перше із цих співвідношень відносно вектора $\mathbf{k}$ і виключаючи його з енергії (21), її дійсно можна було б сформулювати як функцію від швидкості. Те саме стосується і маси. Але в аналітичному вигляді зробити це технічно неможливо. Тому і виникає питання про подальший пошук наближень, у яких це можна зробити, і про аналіз особливостей отриманих динамік класичного типу (хвильової та механічної). У цьому розумінні наступним, **другим наближенням**, є типове для кристалів **наближення найближчих сусідів**. Це наближення засноване на тому, що у типових ситуаціях матричні елементи M_l^f дуже швидко (експоненціально) зменшуються із збільшенням $|\mathbf{l}|$. Енергія (21), при цьому, набуває вигляду: $\varepsilon_f(\mathbf{k}) = -\sum_\alpha |M_{b_\alpha}^f| \cos(\mathbf{b}_\alpha \cdot \mathbf{k})$, де $\mathbf{b}_\alpha$

– вектори постійних кристалічної ґратки. Індекс α у випадку довільної ґратки приймає три значення: $\alpha = \{1, 2, 3\}$ – у відповідності до трьох кристалографічних напрямків. Для того, щоб не переобтяжувати подальшу роботу зайвими деталями, не дуже обмежуючи, при цьому, загальності розгляду, зупинимося на найпростішому випадку – **наближенні кубічної ґратки**. Тоді кристалографічні напрямки співпадають з осями

декартової системи координат, тобто $\alpha = i = \{x, y, z\}$, а постійна ґратки втрачає індекс. Це спрощення можна розглядати як **третє наближення**, яке, мабуть, є найсильнішим наближенням з усіх трьох, оскільки кристали з ідеально кубічною ґраткою зустрічаються рідко. Енергія, при цьому, вже зовсім спрощується до такої:

$$\varepsilon_f(\mathbf{k}) = -|M_f| \sum_i \cos(bk_i), \quad (22)$$

де тотожно перепозначено: $M_b^f \equiv M_f$. За допомогою (2) та (3) зразу можна знайти:

$$V_f^{(i)} = (1/\hbar) (\partial \varepsilon_f(\mathbf{k}) / \partial k_i) = C_f \sin(bk_i);$$

$$m_{ij}^{(f)} = \delta_{ij} m_f / \cos(bk_i) \quad (23)$$

У першому (верхньому) із цих співвідношень константа C_f має розмірність швидкості, означена тотожністю:

$$C_f = |M_f| b / \hbar, \quad (24)$$

і має зміст максимально допустимої швидкості розглядуваної квазічастинки. Останньою властивістю вона схожа на константу C релятивістської динаміки (спеціальної теорії відносності) тим, що, будучи константою, є інваріантом по відношенню до будь-яких перетворень. Але, як видно, константа C_f має, взагалі-то, різні значення для збуджень у різні стани f . Як показано у роботі [17] цю проблему можна вирішити відповідним нормуванням хвильових векторів $\mathbf{k}$ для кожного стану f .

У другому (нижньому) із співвідношень (23) константа m_f має розмірність маси і означена тотожністю:

$$m_f \equiv \hbar^2 / |M_f| b^2. \quad (25)$$

Вона має зміст нединамічної (тобто незалежної від хвильового вектора $\mathbf{k}$) частини маси. Останньою властивістю вона схожа на масу спокою релятивістської динаміки і має цікаву особливість – залежить від станового індексу кристалу f , означуючи тим самим спектр мас. Для маси m_f можна привести ще одне корисне означення:

$$m_f \equiv \hbar / b C_f. \quad (26)$$

Надалі, для запобігання громіздкості записів, індекс f явно виписуватись буде тільки в разі нагальної необхідності, оскільки своє основне смислове навантаження він поки що виконав. Тобто, замість m_f , C_f , M_f , $\varepsilon_f(\mathbf{k})$, $V_f^{(i)}$, $a_n(t)$, $\omega_f(\mathbf{k})$ використовуватимемо, відповідно m , C , M , $\varepsilon(\mathbf{k})$, V_i , $a_n(t)$, $\omega(\mathbf{k})$.

Завдяки останнім двом з перерахованих вище наближень (найближчих сусідів та, особливо, кубічної ґратки) тензор маси виявився діагональним, а завдяки вже тільки третьому наближенню (кубічної ґратки) – тензорний характер маси пов'язаний виключно з динамічними властивостями. Константа m у цих наближеннях є скаляром, що робить її ще більш схожою на масу спокою. Важливим з точки зору релятивістського наближення у динаміці квазічастинок є також співвідношення: $mC^2 = |M|$, яке можна отримати за допомогою приведених у (24) та (25) означень. Тобто, мовою релятивістської динаміки енергія спокою квазічастинки пропорційна ширині відповідної енергетичної зони кристалу, у яку відбулося збудження або інжекція, оскільки енергію (22) тепер можна подати у вигляді:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -mC^2 \sum_i \cos(bk_i). \quad (27)$$

Щодо тотожності (1), то у наближеннях найближчих сусідів та кубічної ґратки вона приймає вигляд:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv H(\mathbf{P}) = -mC^2 \sum_i \cos(bP_i/\hbar). \quad (28)$$

Для отримання властивості (4) необхідно, як вже відмічалось, виключити хвильовий вектор $\mathbf{k}$ у означенні

(27) за допомогою першого (верхнього) з означень (23). В результаті матимемо:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv L_m(\boldsymbol{\beta}) = -mC^2 \sum_i \sqrt{1 - \beta_i^2}, \quad (29)$$

де використане стандартне для релятивістської динаміки позначення: $\beta_i \equiv V_i^{(i)}/C$, а вектор $\boldsymbol{\beta}$ має компоненти β_i . Із (23) видно також, що безрозмірна швидкість принципово не залежить від стану f , оскільки:

$$\beta_i = \sin(bk_i). \quad (30)$$

Слід зауважити, що означення лагранжіану, приведене у (29), дещо відрізняється від прийнятого у релятивістській динаміці [9, 18]. Там воно має такий вигляд: $L_m(\boldsymbol{\beta}) = -mC\sqrt{1 - \boldsymbol{\beta}^2}$. Але така відміна, скоріш за все, говорить лише про те, що питання потребує додаткових досліджень.

Тепер, підставляючи в (9) означення, приведені у (23), можна отримати:

$$P_m^{(i)} = mV_i / \cos(bk_i) \equiv mC\beta_i / \sqrt{1 - \beta_i^2}. \quad (31)$$

Маючи означення лагранжіану (29) та імпульсу (31) можна вважати механічне описання динаміки квазічастинки завершеним і переходити до хвильового описання. Дійсно, залишилось тільки знайти механічний гамільтоніан, для чого потрібно скористатись стандартним [18] означенням: $H_m(\mathbf{P}_m) = C \sum_i \beta_i P_m^{(i)} - L_m(\boldsymbol{\beta})$, та замінити в ньому швидкість $\boldsymbol{\beta}$ на імпульс $\mathbf{P}_m$, розв'язавши (31) відносно β_i . В результаті матимемо:

$$H_m(\mathbf{P}_m) = mC^2 \sum_i \sqrt{1 + (P_m^{(i)})^2},$$

де позначено: $P_m^{(i)} \equiv P_m^{(i)}/mC = \beta_i / \sqrt{1 - \beta_i^2}$ – безрозмірне значення механічного імпульсу. Як і слід було чекати, останнє означення механічного гамільтоніану теж відрізняється від загальноприйнятого, яке має такий вигляд:

$$H_m(\mathbf{P}_m) = mC^2 \sqrt{1 + \mathbf{P}_m^2}.$$

Перш ніж остаточно звернутися до хвильового описання, зупинимось ще на співвідношенні між імпульсами $\mathbf{P}$ та $\mathbf{P}_m$. Використовуючи у (31) означення (30) та замінюючи компоненти k_i через компоненти P_i у відповідності до співвідношення $k_i = P_i/\hbar$, отримаємо вираз, який можна назвати узагальненим співвідношенням де-Бройля: $P_m^{(i)} = mC \operatorname{tg}(P_i/mC)$. При отриманні останнього було використане означення маси (26), записане у вигляді: $\hbar/b = mC$, з якого, зокрема випливає те, що безрозмірний хвильовий імпульс означається як: $p_i \equiv P_i/mC \equiv bk_i$. Співвідношенню між імпульсами можна надати і безрозмірної форми: $p_m^{(i)} = \operatorname{tg}(p_i)$. Видно, що воно зводиться до загальноприйнятого: $p_m = p$, лише у випадку гранично малих імпульсів, а, отже, гранично малої швидкості. Тут же співвідношення $p_m = p$ виглядає, як нульове наближення. В інших ситуаціях можна виділити ще два наближення стосовно співвідношення між імпульсами. Вони засновані на тому, що завжди виконується нерівність: $p_m^{(i)} > p_i > \beta_i$ (це впливає з їх означень).

Тепер можна розглянути описання, пов'язане з хвильовим імпульсом. Виходитимемо з того, що для завершення побудови цього описання є означення гаміль-

тоніану (28) та співвідношення між швидкістю та хвильовим імпульсом: (23) – у розмірній формі, або (30) – у безрозмірній формі. Отже для завершення цієї "гілки" описань класичного типу достатньо означити відповідний лагранжіан. Знову користуватимемося стандартним означенням: $L(\boldsymbol{\beta}) = C \sum_i \beta_i P_i - H(\mathbf{P})$. Підставляючи сюди

(28), виключаючи імпульс $\mathbf{P}$ за допомогою співвідношення (30) та приводячи все до безрозмірної форми, матимемо: $I(\boldsymbol{\beta}) = \sum_i (\beta_i \arcsin(\beta_i) + \sqrt{1 - \beta_i^2})$, де позначено:

$I(\boldsymbol{\beta}) \equiv L(\boldsymbol{\beta})/mC^2$. Цей лагранжіан, як не важко перевірити, при виконанні операцій $\partial I(\boldsymbol{\beta})/\partial \beta_i$ дійсно породжує компоненти $p_i = \arcsin(\beta_i)$ хвильового імпульсу. Останнє співвідношення є оберненим до означення (30) (при врахуванні у ньому рівності: $bk_i = p_i$). А це означає обмеження на компоненти імпульсу p_i нерівностями $|p_i| \leq \pi/2$. Це обмеження, на відміну від аналогічного обмеження умовою Борна-Кармана: $|p_i| \leq \pi$, пов'язане не з умовами періодичності розв'язку (20), а з чисто математичною вимогою, згідно якої при виконанні оберненого перетворення слід обмежуватись областю однозначності.

Отже, для розгляду квазічастинки, як класичного об'єкту (матеріальна точка), є два рівноправні описання. Одне – механічне з лагранжіаном $I_m(\boldsymbol{\beta}) \equiv L_m(\boldsymbol{\beta})/mC^2$ та гамільтоніаном $h_m(\mathbf{p}_m) \equiv H_m(\mathbf{P}_m)/mC^2$. Саме воно і є тим описанням, яке можна назвати релятивістським наближенням, оскільки практично співпадає з ним по формі і отримане у трьох перерахованих вище наближеннях (плоскої хвилі у фазі, найближчих сусідів та кубічної ґратки). Друге описання – це хвильове описання з гамільтоніаном $h(\mathbf{p}) \equiv H(\mathbf{P})/mC^2$ та лагранжіаном

$I(\boldsymbol{\beta}) \equiv L(\boldsymbol{\beta})/mC^2$. Обидва описання є рівноправними у тому розумінні, що однаково адекватно описують динамічні властивості квазічастинки, як класичного об'єкту і в загальному випадку зробити вибір між ними без додаткових досліджень, які будуть представлені у наступних роботах, неможливо. Крім, хіба що, розглянутого тут релятивістського наближення, у якому механічний лагранжіан $I_m(\boldsymbol{\beta})$ та механічний гамільтоніан $h_m(\mathbf{p}_m)$ мають знайому з релятивістської механіки форму. На завершення, розглянемо питання про відношення обох динамічних описань класичного типу до квантового описання, як такого, що може, зокрема, дозволяти робити подібний вибір.

Квантове описання, у прийнятих наближеннях (плоскої хвилі у фазі, найближчих сусідів та кубічної ґратки) пов'язане із хвильовою функцією (20), яка, у цих наближеннях, може бути приведена до вигляду:

$$a_n(t) = (1/\sqrt{N}) \exp[i(p_j x_j - h(\mathbf{p})\tau)]. \quad (32)$$

Тут під записом $p_j x_j$, як завжди, мається на увазі підсумовування по j . Величини x_j – це компоненти вектора ґратки $\mathbf{n} = \{bx_1, bx_2, bx_3\} \equiv \{bx, by, bz\}$ у наближенні кубічної ґратки. Гамільтоніан $h(\mathbf{p})$, виходячи з означення (28), має вигляд: $h(\mathbf{p}) = -\sum_i \cos(p_i)$. Його поява у фазі обумовлена співвідношеннями (21), з яких,

зокрема, впливає: $\omega(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k})/\hbar$, та співвідношенням (27), з якого, в решті, можна отримати і сам гамільтоніан $h(\mathbf{p})$. Безрозмірний час τ має таке означення: $\tau \equiv (mC^2/\hbar)t = (|M|/\hbar)t$. Важливою для подальшого особливостю хвильової функції (32) є те, що вона сформульована у термінах хвильового імпульсу $\mathbf{p}$, що одразу віддає перевагу саме цій, хвильовій, "гілці" описань класичного типу.

Оскільки квантове описання завжди формулюється у власній по відношенню до розглядуваного об'єкту системі відліку і це є важливим для адекватного визначення "місця" класичного описання у квантовому, то для формулювання розв'язку (32) (точніше його фази) у власній системі відліку, знайдемо спочатку точку умовної локалізації збудження. Будемо виходити з того, що квазічастинка має швидкість $\boldsymbol{\beta} = \{\beta_j\}$, отже в момент часу τ її умовне місцеположення можна задати вектором $\mathbf{x}_0$ з компонентам $x_0^{(j)} = \beta_j \tau$ (у випадку нерівномірного руху це співвідношення має складніший вигляд: $(d\mathbf{x}_0/d\tau) = \boldsymbol{\beta}$). Виконуючи у (32) тотожне перетворення:

$x_j \equiv x_j - x_0^{(j)} + x_0^{(j)}$, вводячи означення відносної змінної:

$x_j - x_0^{(j)} \equiv \xi_j$ та приймаючи до уваги безрозмірну форму загального означення хвильового лагранжіану: $I(\boldsymbol{\beta}) = \sum_j \beta_j p_j - h(\mathbf{p})$, можна, зрештою, отримати із (32):

$a_n(t) = (1/\sqrt{N}) \exp[i(p_j \xi_j + I(\boldsymbol{\beta})\tau)]$. Як видно, фазова частина розв'язку фактично розпалася на два множники. Один з них: $\exp[i(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\xi})]$, є стаціонарною хвильовою функцією вільної частинки у системі відліку, пов'язаної з точкою $\mathbf{x}_0$, що рухається відносно кристалічної ґратки із швидкістю $\boldsymbol{\beta}$. Другий множник: $\exp(iI(\boldsymbol{\beta})\tau)$, у своєму

показнику фактично має класичну дію: $S(\tau) = I(\boldsymbol{\beta})\tau$ (у загальному випадку вона означена виразом:

$S(\tau) = \int_0^\tau I(\boldsymbol{\beta}') d\tau'$). Ця дія визначає динаміку саме точки

$\mathbf{x}_0$. Отже, можна стверджувати, що невизначений фазовий доданок, з точністю до якого означена хвильова функція, є не що інше, як класична дія траєкторії руху точки умовної локалізації збудження, відносно якої сформульовано стаціонарний квантовий розв'язок. На завершення можна зауважити, що у випадку плазми векторний та скалярний потенціали виконують ту саму роль, що і хвильова функція у твердих тілах.

Висновки. В роботі проаналізовані основні принципи побудови динамік класичного типу для квазічастинок у збуджених середовищах з дисперсією у вигляді залежностей $E(\mathbf{k})$, $\omega(\mathbf{k})$ або, наприклад, $\varepsilon(\omega, \mathbf{k}) = 0$, де ε – діелектрична проникність середовища (найчастіше плазми). Застосовані способи аналізу мають досить загальний характер і можуть бути використані і в інших фізично або технологічно актуальних областях, де енергія є функцією від деякого параметра. Результати аналізу було продемонстровано на прикладі електронних збуджень кристалів у найпростішому випадку, коли іншими впливами нехтують (фонони, відгук ґратки на збудження, дефекти, домішки, висока густина збуджень, яка вимагає врахування взаємодій між ними,

зовнішні поля тощо). Було показано, що у ряді наближень (плоскої хвилі у фазі, найближчих сусідів та кубічної ґратки) такі збудження одночасно описуються трьома способами. Перший – квантовий, який дає описання розглядуваних збуджень у термінах хвильової функції та власного значення енергії. Другий – класичний, який походить від першого, сформульований відносно хвильового імпульсу і заснований на тому, що власні значення енергії являють собою енергетичні зони, тобто дисперсійні залежності $E_r(\mathbf{k})$. Це дозволяє розглядати подібну залежність у термінах класичної механіки як гамільтоніан деякого вільного точкового об'єкта. Описання квазічастинки в термінах цього другого способу можна називати хвильовим описанням класичного типу. Третій, який походить від другого, також є описанням класичного типу, але відносно іншого імпульсу – механічного. Цікаво, що у використаних наближеннях (плоскої хвилі у фазі, найближчих сусідів та кубічної ґратки) таке описання практично збігається з відомим динамічним описанням вільної релятивістської частинки. З точки зору більшого розуміння природи "реальних" частинок, не звертати на це увагу не можна. З іншого боку третє описання (воно ж друге класичне) дає можливість інтерпретувати експериментальні дані у звичних термінах релятивістської динаміки, якщо розглядувана система допускає використання цих трьох наближень. Якщо ж це не так, то третє, механічне описання, так же як і друге, хвильове, відрізнитись від будь-якого звичного. Встановлено також "відношення" обох класичних описань до першого – квантового. З'ясовано, що друге, хвильове, описання класичного типу виконує певну перехідну роль від основного квантового до третього, механічного. Воно присутнє у фазі хвильової функції у вигляді доданку, зміст якого повністю тотожний класичній дії для траєкторії точки умовної локалізації збудження.

1. Брижик Л. С.. Динамічні властивості давидовських солітонів. УФЖ. 2003. Т. 48. № 7. С. 611–622. 2. Булавін Л.А., Лисов В.І., Рєво С.Л., Оглобля В.І., Цареградська Т.Л.. Фізика іонно-електронних рідин. К.: ВПЦ "Київський університет". 2008. 368 с. 3. Витлина Р.З., Магарилл Л.И., Чаплик А.В.. Межподзонные плазмоны в квазидвумерной системе. Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92, вып. 10. С. 762–765. 4. Гайдідей Ю.Б., Локтев В.М.. Зв'язані стани двох допованих носіїв, зумовлені спіновим зв'язком у антиферомагнетиках. УФЖ. 2005. Т. 50. № 4. С. 400–403. 5. Давыдов А.С.. Солитоны в молекулярных системах. К.: 1984. 288 с. 6. Давыдов А.С.. Солитоны в молекулярных системах. К.: 1988. 304 с. 7. Давыдов А.С.. Теория твердого тела. М.: 1976. 640 с. 8. Зелінський Я. Р., Петров Е.Г. Фотоіндукований струм через поодинокі молекули. УФЖ. 2009. Т. 54. № 7. С. 707 – 719. 9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 2. Теория поля. М.: 1965. 204 с. 10. Мриглод І.М., Курорев В.М.. Теорія збуджень для колективних мод в динаміці простих та складних рідин. УФЖ. 2010. Т. 55. № 11. С. 1172–1181. 11. Натанзон Ю.Е., Брижик Л.С., Еремко О.О. Автолокалізація квазічастинки та її динаміка в одновимірному молекулярному ланцюжку з урахуванням взаємодії з оптичними фонанами. УФЖ. 2006. Т. 51. № 4. С. 413–422. 12. Пінкевич І.П., Сузаків В.Й.. Теорія твердого тіла. К.: ВПЦ "Київський університет". 2006. 333 с. 13. Ситенко О.Г., Мальнев В.М. Основи теорії плазми. К.: 1994. 374 с. 14. Супрун А.Д. Динамічні властивості одноелектронних нелінійних збуджень кристалів. К.: ВПЦ "Київський університет". 2008. 151 с. 15. Супрун А.Д., Шевченко С.Я. Напівпровідникові солітони. Част.1. Нульове наближення. Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки. 2004. Вип. 4. С. 530–538. 16. Супрун А. Д. Двухсолитонное возбуждение в бесконечной молекулярной цепи. ТМФ. 1983. Т. 57. № 2. С. 282–289. 17. Супрун А. Д. Модель физического вакуума с локальной трансляционной симметрией. Вестник Киевского университета. Физика. 1986. Вып. 27. С. 18–23. 18. Федорченко А. М.. Теоретична фізика. Т.1. Класична механіка і електродинаміка. К.: 1992. 536 с. 19. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Физика жидких металлов. К.: 1979. 248 с. 20. Шукла К. Г., Элиассон Б. Нелинейные аспекты квантовой физики плазмы. УФН. 2010. Т.180. №1. С.55–82.

Надійшла до редакції 26.05.12

МЕТОД ОБ'ЄДНАНИХ ІТЕРАЦІЙ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОБЧИСЛЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ГУСТИНИ РІВНІВ АТОМНИХ ЯДЕР

Запропоновано новий алгоритм (метод об'єднаних ітерацій) для обчислення коренів нелінійних рівнянь, який дозволив значно скоротити час розрахунку температури ядра з рівняння термодинамічного стану. Проаналізовано зміну температури та густини рівнів ядра за рахунок впливу вібраційних станів.

New algorithm (joint iteration method) for the numerical calculations of nonlinear equation roots are proposed. The method allows to reduce the time of the nuclear temperature calculation from the thermodynamical state equation. The effect of vibrational states on nuclear temperature and level densities are analyzed.

Вступ

Пошук коренів складних нелінійних рівнянь часто потребує досить великого часу розрахунку, зокрема така ситуація може виникати при використанні стандартних числових методів пошуку коренів рівнянь, а саме методів половинного ділення та хорд [8], які можуть потребувати великої кількості ітерацій.

В даній роботі запропоновано новий алгоритм пошуку коренів нелінійного рівняння (метод об'єднаних ітерацій), який значно скорочує кількість ітерацій у порівнянні з методом половинного ділення та методом хорд. Використання запропонованого методу значно скорочує час пошуку коренів, зокрема, нелінійних функціональних рівнянь, які включають як самі функції, так і їх похідні. Саме така ситуація виникає при знаходженні температури атомного ядра з рівняння термодинамічного стану ([1;2;4-7;9-11;14]). Метод рівновеликого трикутника застосовується для дослідження зміни температури ядра та густини ядерних рівнів при врахуванні збудження ядерних вібраційних станів. Зміна статистичної суми під впливом наявності вібраційних станів розраховувалась за допомогою методу функції відгуку [17;18].

Метод об'єднаних ітерацій для пошуку коренів рівняння

Даний метод є об'єднанням двох ітераційних методів і призводить до суттєвого прискорення збіжності ітераційної процедури знаходження кореня ($x = c$) рівняння загального вигляду $f(x) = 0$.

Розглянемо функцію $y = f(x)$, яка на проміжку $x \in [a, b]$ є неперервною, строго монотонно зростаючою і угнутою, вважаємо, що a і b додатні числа (рис. 1).

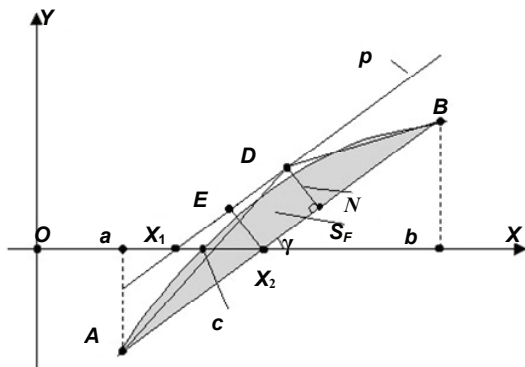


Рис. 1. Ілюстрація до методу рівновеликого трикутника

Вважаємо що $f(a)f(b) < 0$, і функція має єдиний нуль $f(c) = 0$ на проміжку $[a, b]$. Позначимо кінцеві точки функції, як A ($x = a, y = f(a)$) і B ($x = b, y = f(b)$). З властивостей f можна показати, що при $x \in [a, b]$ се-

ред точок $(x; y = f(x))$ існує єдина точка, віддаль від якої до відрізка AB максимальна. Щоб наблизитись до точки $C(c, 0)$ з правої сторони, як і в методі хорд, знаходимо точку перетину AB з віссю OX і позначимо її $X_2(x_2, 0)$. З властивості угнутості функції f маємо $x_2 > c$. Для того, щоб модернізувати метод хорд і збільшити швидкість збіжності будемо наблизитись до точки $C(c, 0)$ з лівої сторони. Для цього розглянемо фігуру в площині графіка функції f (зафарбована фігура на рис. 1, далі фігура F), яка обмежена знизу відрізком AB , а зверху кривою $y = f(x)$. На відрізку AB побудуємо трикутник ABD рівновеликий за площею до фігури F , причому побудуємо так, щоб точка D лежала над прямою AB . Висота цього трикутника буде більшою за найбільшу віддаль від точки кривої $y = f(x)$ до AB . Якщо ж припустити обернене твердження, отримаємо, що у фігуру F вписано трикутник рівний (або більший) її за площею. Очевидно, що незалежно від того, як будувати трикутник ABD він буде мати висоту

$$N = 2S_F / L_{AB},$$

де S_F – площа фігури F , L_{AB} – довжина відрізка AB . Щоб наблизитись до точки $C(c, 0)$ з лівої сторони, проведемо через точку D пряму p паралельну прямій AB і знайдемо точку перетину $X_1(x_1, 0)$ цієї прямої з віссю OX . Корінь $C(c, 0)$ буде знаходитись в інтервалі $x_1 < c < x_2$ за рахунок угнутості функції $f(x)$ і того, що N_f більше за максимальну віддаль від точки на графіку функції $f(x)$ до відрізка AB .

Тепер отримаємо зручні формули для обрахунку значень x_1, x_2 . Величину x_2 знаходимо, як і в методі хорд [8, с. 119], маємо

$$x_2 = \frac{af(b) - bf(a)}{f(b) - f(a)}. \quad (1)$$

Для обчислення x_1 розглянемо трикутник X_1X_2E . Так як кут $\angle EX_1X_2 = \angle BX_2b \equiv \gamma$, то

$$\Delta x = x_2 - x_1 = \frac{N}{\sin(\gamma)} = \frac{2S_F}{L_{AB}} \frac{L_{AB}}{f(b) - f(a)} = \frac{2S_F}{f(b) - f(a)},$$

або

$$\Delta x = x_2 - x_1 = \frac{2}{f(b) - f(a)} \left[\int_a^b f(x) dx - \frac{(f(b) + f(a))(b - a)}{2} \right], \quad (2)$$

де було використано такий вираз для визначення площі S_F :

$$S_F = \int_a^b (f(x) - y_{AB}(x)) dx = \int_a^b f(x) dx - \frac{(f(b) + f(a))(b - a)}{2}$$

3 $y_{AB}(x) = (x-a)(f(b)-f(a))/(b-a) + f(a)$ для значення ординати y на прямій AB для абсциси x . Враховуючи формулу (2), отримуємо таких вираз для знаходження x_1 :

$$x_1 = x_2 - \Delta x = \left(bf(b) - af(a) - 2 \int_a^b f(x) dx \right) \frac{1}{f(b) - f(a)}. \quad (3)$$

Процедуру знаходження точки x_1 , що базується на побудові рівновеликого по площі трикутника ABD до заштрихованої площі S_F фігури F (див. рис.1), називаємо методом рівновеликого трикутника.

Користуючись співвідношеннями (1)–(3), побудуємо ітераційну схему знаходження кореня рівняння $f(x) = 0$. Спочатку відмітимо, що при різних типах вгнутості кривої $f(x)$ можливі як різні співвідношення між значеннями точок x_1 , x_2 , так і ситуації, коли ці точки можуть виходити за межі інтервалу $[a, b]$. Алгоритм пошуку кореня будуємо так, щоб виконувалися такі дві умови: 1) значення наближень до кореня має ніколи не виходити за межі інтервалу знаходження кореня, а інтервал існування кореня повинен зменшуватися; 2) значення ітераційних наближень до точки x_1 завжди вважаємо меншими за відповідні значення для точки x_2 . Тому маємо такий ітераційний алгоритм пошуку кореня функції $f(x) = 0$ на проміжку $[a, b]$:

$$x_2^{(n+1)} = \frac{x_1^{(n)} f(x_2^{(n)}) - x_2^{(n)} f(x_1^{(n)})}{f(x_2^{(n)}) - f(x_1^{(n)})}, \quad (4)$$

$$x_1^{(n+1)} = x_2^{(n+1)} - \Delta x^{(n+1)},$$

$$\Delta x^{(n+1)} = \frac{\left(2 \int_{x_1^{(n)}}^{x_2^{(n)}} f(x) dx - (x_2^{(n)} - x_1^{(n)}) (f(x_2^{(n)}) + f(x_1^{(n)})) \right)}{f(x_2^{(n)}) - f(x_1^{(n)})}, \quad (5)$$

з початковими значеннями: $x_1^{(0)} = a$, $x_2^{(0)} = b$, а далі перерахуємо ітераційні значення

$$\begin{aligned} x_1^{(n+1)} &= \max \{ x_1^{(n)}, \min \{ x_1^{(n+1)}, x_2^{(n+1)} \} \} \\ x_2^{(n+1)} &= \min \{ x_2^{(n)}, \max \{ x_1^{(n+1)}, x_2^{(n+1)} \} \} \end{aligned} \quad (6)$$

і знов продовжуємо ітераційну процедуру, яку закінчуємо за критерієм точності $x_2^{(n+1)} - x_1^{(n+1)} \leq \varepsilon$.

Ітераційну процедуру (4-6), що базується на об'єднанні (6) методу хорд (1), (4) та методу рівновеликого трикутника (3), (5) далі називаємо методом об'єднаних ітерацій (МОІ). Використання даного методу дозволяє значно збільшити швидкість збіжності процедури пошуку кореня в МОІ у порівнянні з методом хорд. Порівняння збіжності наближених розв'язків рівняння $10x^2 - 8 = 0$ на проміжку $[a=0, b=3]$ за методом хорд ($x_{ch}^{(n)}$), методом половинного ділення ($x_{dlh}^{(n)}$) та МРТ ($x_{1,2}^{(n)}$) до точного розв'язку $c = \sqrt{0,8} \approx 0,8944272$, демонструється на рис. 2, 3. Видно, що при кількості ітерацій $n = 4,5$ збіжність МОІ стає набагато швидшою ніж у методах хорд та половинного ділення, а кількість ітерацій для досягнення заданої точності пошуку кореня c в МОІ стає приблизно на порядок менше і обмежується декількома ітераціями.

Розрахунок температури ядра та густини ядерних рівнів

Густина рівнів збуджених атомних ядер є однією з основних величин, які визначають характеристики розпаду ядер [12]. Колективні стани можуть сильно вплинути на

значення густини рівнів особливо в області малих енергій збудження [1; 2; 4–7; 9–11; 14]. Звичайно їх внесок оцінюється за допомогою розрахунку коефіцієнта підсилення (зміни) густини рівнів $K = \rho / \bar{\rho}$, де $\rho, \bar{\rho}$ – густина рівнів з врахуванням та без врахування колективних станів.

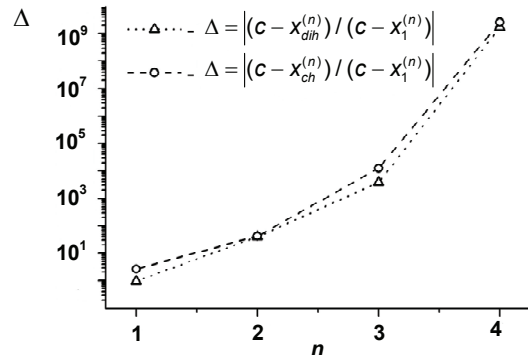


Рис. 2. Відносна точність ітераційних наближень до значення кореня за різними методами в залежності від номеру ітерації n

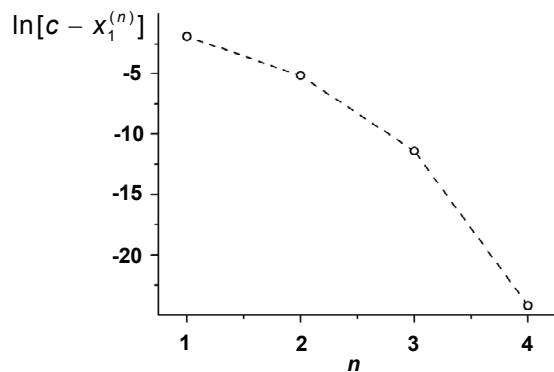


Рис. 3. Абсолютна точність ітераційних наближень МОІ в залежності від номеру ітерації n

В рамках статистичного підходу вираз для розрахунку густини рівнів з кількістю нуклонів A і енергією збудження U має вигляд [1; 4; 5]:

$$\rho(U, A) = (4\pi^2 D)^{-1/2} \exp S(\alpha_0, \beta_0), \quad (7)$$

де $S(\alpha_0, \beta_0)$ – ентропія ядра,

$$S(\alpha_0, \beta_0) = -\alpha_0 A + \beta_0 \cdot (U + E_g) - \beta_0 \Omega(\alpha_0, \beta_0). \quad (8)$$

Тут E_g – енергія основного стану ядра; $\Omega(\alpha, \beta)$ – його термодинамічний потенціал,

$$\Omega(\alpha, \beta) = -\ln Z(\alpha, \beta) / \beta, \quad (9)$$

$Z(\alpha, \beta)$ – статистична сума:

$$\begin{aligned} Z(\alpha, \beta) &= \text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{H} + \alpha \hat{A}) \right] \equiv \text{Tr} \left[\exp(-\beta \hat{H}') \right], \\ \hat{H}' &\equiv \hat{H} - \mu \hat{A}, \quad \mu = \alpha / \beta. \end{aligned} \quad (10)$$

Символ "Tr" в (10) позначає операцію взяття сліду від операторів за всіма змінними; $\hat{H}$ – гамільтоніан; $\hat{A}$ – оператор кількості нуклонів. Величина D в (7) є детермінантом других часткових похідних від логарифму статистичної суми за змінними α та β у сідловій точці

$$\alpha_0, \beta_0: D = D_{\alpha\alpha} D_{\beta\beta} - D_{\alpha\beta}^2, \quad D_{\tau\tau'} = \partial^2 \ln Z(\tau, \tau') / \partial \tau \partial \tau' \Big|_{\tau, \tau' = \{\alpha_0, \beta_0\}}.$$

Параметри сідлової точки α_0, β_0 є розв'язком системи рівнянь термодинамічного стану

$$\begin{cases} A = \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z = - \frac{\partial}{\partial \alpha} [\beta \Omega], \\ U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - E_g = \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta \Omega] - E_g, \end{cases} \quad (11)$$

і визначають температуру ($T = 1/\beta_0$) і хімічний потенціал ($\mu_0 = \alpha_0 / \beta_0$) ядра.

Термодинамічний потенціал при врахуванні колективних станів має вигляд: $\Omega = \tilde{\Omega} + \Delta\Omega$, де $\tilde{\Omega} = -(1/\beta) \ln \tilde{Z}$ – термодинамічний потенціал в рамках моделі незалежних частинок, а $\Delta\Omega = -(1/\beta) \ln \Delta Z$ – добавка до термодинамічного потенціалу $\tilde{\Omega}$, яка обумовлена наявністю залишкової взаємодії $\hat{V}_{res}$.

Якщо колективна добавка до статистичної суми ΔZ не залежить від параметру α , тоді хімічний потенціал μ_0 не залежить від внеску колективних станів ($\mu_0 = \tilde{\mu}_0$) і збігається зі значенням енергії Фермі ε_F , яке залежить від густини одночастинкових станів $g(\varepsilon)$ і знаходиться з умови фіксації кількості нуклонів в ядрі:

$$A = \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \mu_0 = \tilde{\mu}_0 = \varepsilon_F. \quad (12)$$

Користуючись виразом для моделі фермі-газу для $\tilde{Z}$ легко бачити, що рівняння (10) для визначення температур $\tilde{T} = 1/\tilde{\beta}_0$, $T = 1/\beta_0$ при певній енергії збудження ядра U приймає вигляд:

$$a\tilde{\beta}_0^{-2} = U, \quad a\beta_0^{-2} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Delta Z \Big|_{\beta_0} = U, \quad (13)$$

де $a = \pi g(\varepsilon_F) / 6$ – параметр густини рівнів.

Добавка $\Delta\Omega$ до термодинамічного потенціалу від вібраційних станів визначена за методом функції відгуку [17; 18] дорівнює:

$$\Delta\Omega = \sum_L \Delta\Omega_L = \sum_L \frac{2L+1}{2\pi} \int_0^{\kappa_L} d\kappa' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \text{Im} \{ \chi_L^{\kappa'}(\omega) - \tilde{\chi}_L(\omega) \} d\omega \quad (14)$$

з $\Delta\Omega_L$ для внеску до термодинамічного потенціалу вібраційних станів з мультипольністю L . Для розрахунку функції відгуку ядра $\chi_L^{\kappa}(\omega)$ будемо використовувати напівкласичний підхід, що базується на кінетичному рівнянні Власова-Ландау [10; 11] з інтегралом зіткнення [14; 19; 20]. Це дає можливість врахувати загасання вібраційних станів у збуджених ядрах. Інтеграл зіткнення розраховується в наближенні часу релаксації з врахуванням ефектів пам'яті при двохчастинкових зіткненнях [14; 19; 20]. В такому випадку функція відгуку має такий же загальний вигляд, як і в випадку наближення хаотичних фаз (RPA) [21], а саме:

$$\chi_L^{\kappa}(\omega) = \frac{\tilde{\chi}_L(\omega)}{1 - \kappa \tilde{\chi}_L(\omega)}. \quad (15)$$

Стала κ_L в (14) знаходилась з умови збігу максимуму функції відгуку $\chi_L^{\kappa_L}(\omega)$ з положенням першого збудженого мультипольного стану (або квадрупольного 2^+ , або октупольного 3^-).

На відміну від функції відгуку в RPA, напівкласична функція відгуку $\tilde{\chi}_L$ залежить від часу релаксації $\tau_L(\omega, T)$ [11; 14; 19]. Для його розрахунку використовувався вираз, аналогічний формулі Ландау [14; 19],

$$\hbar / \tau_L(\omega, T) = [(\hbar\omega / 2\pi)^2 + T^2] / \phi_L. \quad (16)$$

Константа ϕ_L пропорційна середньому перерізу розсіяння нуклонів в ядрі [19; 20] і визначає інтенсивність релаксації колективного стану.

Використання MOI прискорює пошук кореня трансцендентного рівняння. Основний недолік даного методу полягає в тому, що на кожній ітерації потрібно брати інтеграл від складної трансцендентної функції, що в свою чергу збільшує час обчислень. Однак цієї проблеми не виникає для функцій $f(x)$, де легко визначити первісну функцію. Саме така ситуація існує при розв'язку рівняння термодинамічного стану $\Phi(13)$, де функція $f(x \equiv \beta)$ дорівнює $f(x \equiv \beta) = U - a\beta^{-2} + d \ln \Delta Z(\beta) / d\beta$, і тому інтеграл у формулі (5) обчислюється аналітично:

$$\int_{\beta_1^{(n)}}^{\beta_2^{(n)}} f(x) dx = U(\beta_2^{(n)} - \beta_1^{(n)}) + a((\beta_2^{(n)})^{-1} - (\beta_1^{(n)})^{-1}) + \ln \Delta Z(\beta) \Big|_{\beta_2^{(n)}} - \ln \Delta Z(\beta) \Big|_{\beta_1^{(n)}}.$$

Використання MOI значно прискорює розв'язку трансцендентного рівняння (13) і дозволяє без великих витрат часу розрахувати температуру атомного ядра з врахуванням внеску вібраційних станів.

Після розв'язку рівняння термодинамічного стану (13) знаходилась температура ядра з включенням вібраційних станів та розраховувався коефіцієнт зміни густини рівнів.

На рисунках 4–6 показані залежності від енергії збудження ядра температури, зміни статистичної суми та коефіцієнту зміни густини рівнів від внеску вібраційних станів. Розрахунки виконані в однорезонансному наближенні для функції відгуку [3; 18] та з використанням функції відгуку, визначеної з розв'язку рівняння Власова-Ландау [10; 11]. Температура без врахування вібраційних станів дорівнює температурі за моделлю Фермі-газу: $\tilde{T} = \sqrt{U/a}$. Розрахунки представлені при різних значеннях параметру ϕ_L , що визначає час релаксації

(16) загасання вібраційних станів. Значення ϕ_L оцінювалось з параметризації повної ширини розпаду колективного збудження в наближенні $\Gamma_L(\omega, T) \approx 2\hbar / \tau_L(\omega, T)$.

При розрахунках використовувалися такі три визначення параметру ϕ_L . Перше – це параметризація з роботи [13]: $\phi_L = \phi_1 = 2 / (4\pi^2 0,0075 A^{1/3})$, МеВ. В цій ситуації ϕ_L вважались однаковими для квадрупольного і октупольного вібраційного станів і таким, що збігається з відповідною величиною, яка використовувалася при усередненому описі загасання гігантського дипольного ізовекторного резонансу. У другому визначенні використовувалась параметризація $\phi_{L=1} = 2 / (4\pi^2 b_1)$, МеВ, яка була отримана з параметризації ширини розпаду гігантських резонансів квадрупольної і октупольної мультипольностей. Параметр b_1 для квадрупольного ізовекторного резонансу дорівнює $b_2 = \Gamma_{2^+} / E_{2^+}^2$, де $\Gamma_{2^+} = 17,5 A^{1/3}$, МеВ, $E_{2^+} = 64,7/A^{1/3}$, МеВ, а для октупольного ізовекторного резонансу: $b_3 = \Gamma_{3^-} / E_{3^-}^2$, де $\Gamma_{3^-} = 37,8 A^{1/3}$, МеВ, $E_{3^-} = 115/A^{1/3}$, МеВ. У третій ситуації використовувалась величина ϕ_L , що відповідала перерізу розсіяння нуклонів в вільному просторі [19; 20]: $\phi_{free} = 5,2$ і $3,8$ МеВ для квадрупольного 2^+ та октупольного 3^- станів відповідно.

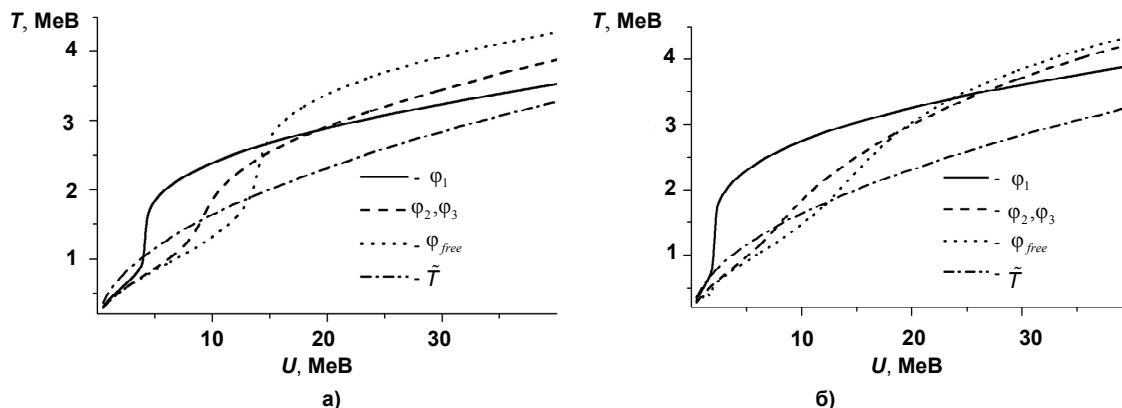


Рис. 4. Температура ядра ^{56}Fe при врахуванні внеску колективних станів в залежності від енергії збудження: (а) – однорезонансне наближення [3; 18] для функції відгуку; (б) – функція відгуку у квазикласичному наближенні [10; 11]

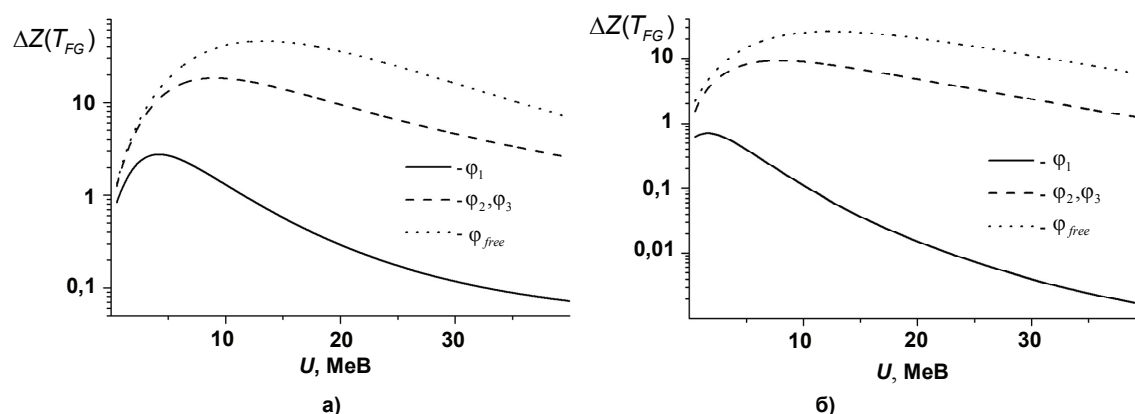


Рис. 5. Зміни статистичної суми в ядра ^{56}Fe під впливом вібраційних станів в залежності від енергії збудження: (а) – однорезонансне наближення [3; 18] для функції відгуку; (б) – функція відгуку у квазикласичному наближенні [10; 11]

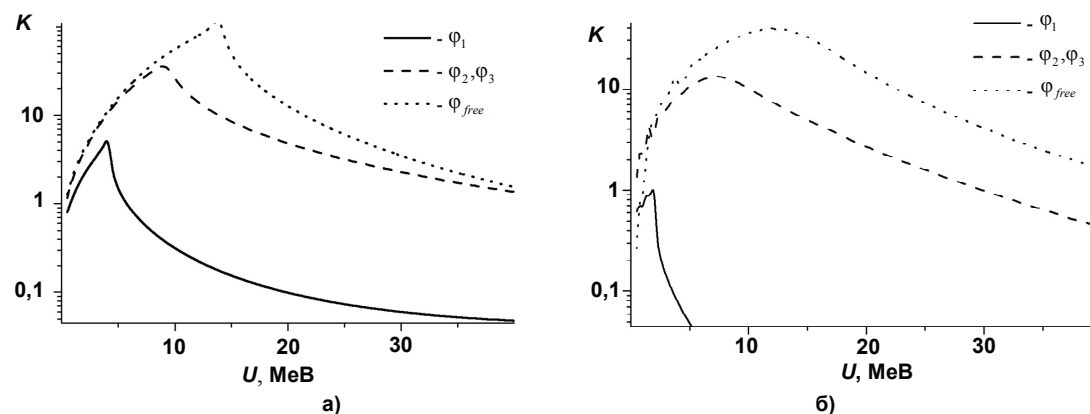


Рис. 6. Залежність коефіцієнту зміни густини рівнів в ядрі ^{56}Fe від внеску вібраційних станів при різних енергіях збудження: (а) – однорезонансне наближення [3; 18] для функції відгуку; (б) – функція відгуку у квазикласичному наближенні [10; 11]

З рисунків 4–6, видно що використання різних значень констант загасання колективних станів φ_L дуже сильно впливає на температуру ядра та значення коефіцієнту зміни густини ядерних рівнів. При деяких φ_L можлива ситуація, коли зі збільшенням енергії збудження коефіцієнт K приймає значення менші одиниці, що свідчить про перерозподіл ступенів свободи між одночастинковими і вібраційними станами. Значення обчислених густин ядерних рівнів досить чутливі до величин часу релаксації колективних станів і можуть бути використані для тестування величини часу релаксації. Наприклад, значення $K < 1$ при всіх енергіях збудження, означає, що при врахуванні вібраційних станів кількість ступенів свободи завжди зменшується

і тому є нефізичним. Така ситуація виникає при $\varphi = \varphi_1$, і тому таке значення φ_L також необхідно вважати нереалістичним.

Висновки

В роботі запропоновано та тестовано новий метод пошуку коренів нелінійного рівняння, а саме метод об'єднаних ітерацій, який дозволяє знаходити корені набагато швидше ніж класичні методи хорд та ділення відрізка пополам. Практичне використання даного методу дещо ускладнюється процедурою інтегрування функції $f(x)$ при обчисленні кожного ітераційного значення. Даний метод істотно скоротив час знаходження температури ядра з врахуванням внеску квадрупольного та октупольного вібраційних станів.

Показано, що час релаксації колективних станів сильно впливає на внесок вібраційних станів у густину ядерних рівнів.

Белошенко М.А. з великою пошаною хоче згадати свою вчительку Морозову Раїсу Петрівну з середньої школи № 203 в м. Києва, яка нажалі вже покинула цей світ.

1. Бор А., Моттelson Б. Структура атомного ядра Т.1, 2 – М.: "Мир". – 1977. 2. Вдовин А.И., Воронов В.В., Малов Л.А., Соловьев В.Г., Стоянов Ч. Полумикроскопическое описание плотности состояний сложных ядер // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 1976. – Т. 7. – С. 952–988. 3. Горбаченко А.Н., Плюйко В.А. Вибрационное усиление плотности уровней ядер // Ядерная физика та енергетика. – 2006. – Т. 2 (18). – С. 48–54. 4. Ежов С.Н., Плюйко В.А. Влияние вибрационных состояний на термодинамические характеристики нагретых ядер // Известия Российской Академии Наук, серия физическая. – 1993. – Т. 57, № 5. – С. 78–84; Ezhov S.N., Plujko V.A. The influence of the vibrational states on the thermodynamic characteristic of heated nuclei // Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки, – 1997. – Т. 3. – С. 352–360. 5. Ианатюк А.В. Статистические свойства возбужденных ядер. – М.: Энергоатомиздат, 1983. 6. Плюйко В.А., Горбаченко А.Н. Влияние вибрационных состояний на температуру и плотность уровней ядра // Известия Российской Академии Наук, серия физическая. – 2002. – Т. 66, № 10. – С. 1499–1503; Влияние затухания вибрационных состояний на плотность уровней атомных ядер // Известия Российской Академии Наук, серия физическая. – 2003. – Т. 67. – С. 1555–1557. 7. Плюйко В.А., Горбаченко О.М. Расчет влияния вибрационных состояний на плотность уровней ядра методом функции отклика // Український фізичний журнал. – 2003. – Т. 48. – С. 790–794. 8. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики, Москва: Наука 1966. 9. Bjornholm S., Bohr A., Mottelson B.R. Role of symmetry of the nuclear shape in rotational contributions to nuclear level density // Phys. and Chem. of Fission, IAEA-SM-174/205, Vienna. – 1974. – Vol. 1. – P. 367–374. 10. Brink D.M., Delfiore A., Di Toro M. Solution of

the Vlasov equation for collective modes in nuclei // Nucl. Phys. A. – 1986. – Vol. 456. – P. 205–234. 11. Burgio G.F., Di Toro M. Nuclear collective motions in a self-consistent Landau-Vlasov approach // Nucl. Phys. A. – 1988. – Vol. 476. – P. 189–212. 12. Capote R., Herman M., Obložinský P. et al. Parameters for calculation of nuclear reactions of relevance for energy and non-energy nuclear applications // Nucl. Data Sheets. – 2009. – Vol. 110. – P. 3107–3214; see RIPL-3 web site at <http://www-nds.iaea.org/RIPL-3/>. 13. Ignatyuk A.V., Weil J.L., Raman S., Kahane S. Density of discrete levels in ^{116}Sn // Physical Review C – 1993. – Vol. 47. – P. 1504–1513. 14. Kolomietz V.M., Plujko V.A., Shlomo S. Interplay between one-body and collisional damping of collective motion in nuclei // Phys. Rev. C – 1996. – Vol. 54. – P. 3014–3024. 15. Mengoni A., Ventura A., Masetti S., Capote R., Kuznezov D. Collective degrees of freedom in nuclear level densities // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Supplement 2. – P. 766–769. 16. Plujko V.A., Gorbachenko O.M. Dependence of nuclear level density on vibrational state damping // In: "Capture gamma-ray spectroscopy and related topics". Proc. Eleventh Int. Symposium. Eds. J.Kvasil, P.Cejnar, M.Krticka. World Scientific Pub.Co., New Jersey, London. – 2003. – P. 789–792. (LANL e-Print, <http://arXiv.org/abs/nucl-th/0210048>). 17. Plujko V.A., Gorbachenko O.M. Vibrational enhancement of nuclear level density within response function method // Preprint INDC(NDS)-462, Distr:G+NM, IAEA, Vienna. – 2004. – P. 65–77. 18. Plujko V.A., Gorbachenko O.M. Effect of Vibrational States on Nuclear Level Density // Ядерная физика. 2007. – Т. 70 – С. 1688–1693; Physics of Atomic Nuclei – 2007. – Vol. 70. – P. 1643–1648. 19. Plujko V.A., Gorbachenko O.M., Kavatsyuk M.O. Two-body relaxation times in heated nuclei // Acta Physica Slovaca. – 2001. – Vol. 51, № 4. – P. 231–245. (LANL e-Print, <http://arXiv.org/abs/nucl-th/0107072>). 20. Plujko V.A., Ezhov S.N., Gorbachenko O.M., Kavatsyuk M.O. Non-Markovian collision integral in Fermi-systems // Journal of Physics: Condensed Matter – 2002. – Vol. 14. – P. 9473–9483. (LANL e-Print, <http://arXiv.org/abs/nucl-th/0210046>). 21. Vautherin D., Vinh Mau N. Nuclear partition function in the random phase approximation and the temperature of collective states // Physics Letters. – 1983. – Vol. B120. – P. 261–266.

Надійшла до редакції 01.12.12

УДК 535.375.55

Л. Булавін, акад. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф., М. Білий, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., А. Якунов, канд. фіз.-мат. наук, доц., А. Максимов, аспір.

ОСОБЛИВОСТІ НИЗЬКОЧАСТОТНИХ КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ РІДИН З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ

Методом комбінаційного розсіяння світла поміряно ефективну густину коливальних станів в низькочастотній області спектру у рідин з водневими зв'язками. Відмічено, що спектральний розподіл підкоряється степеневому закону з нецілим показником степеню, що відображає фрактальні властивості середовища. Вивчено залежність показника степеню від концентрації бінарних розчинів. Відмічено існування кореляції параметра фрактальної структури і динамічної в'язкості.

The effective vibrational state density of liquids with hydrogen bonds was measured in low-frequency regions by Raman scattering method. It has been mentioned that spectral distribution is described by a power law with fractional index that represents fractal properties of media. Dependence of index on binary solutions concentration has been studied. Existence of fractal structure parameter correlation and dynamic viscosity has been noted.

Вступ. Для пояснення особливостей коливальних спектрів аморфних речовин (аерогелів, полімерів, стекл) у ряді випадків виявляється ефективним застосування ідей фрактальної геометрії [1], що відображає існування масштабною самоподібності структурних неоднорідностей. Так, шляхом введення поняття "фрактон", що описує коливальні збудження проміжного – між акустичними і оптичними фонами – типу, вдалося інтерпретувати низькочастотну ділянку спектру, як розподіл густини коливальних станів в просторі з нецілою розмірністю [2–4].

Цей підхід був успішно застосований при вивченні низькочастотних коливальних збуджень у воді [5]. Встановлено, що структурні неоднорідності сітки водневих зв'язків, передбачені у рамках перколяційної моделі [6], проявляють масштабну самоподібність, а розподіл густини коливальних станів відповідає збудженням проміжного типу.

Перколяційну модель можна застосувати і до інших рідин за наявності певної, більшої за деяку критичну, кількості водневих зв'язків в перерахунку на одну молекулу, а також у випадку специфічної геометрії молекул [7].

У цій роботі розглянуто особливості низькочастотних коливальних спектрів рідин, до яких може бути застосована перколяційна модель, в першу чергу, рідин з водневими зв'язками між молекулами. Визначено вид відповідних функцій густини коливальних станів. Досліджено чинники, що модифікують масштабну самоподібну структуру рідин.

Непружне розсіяння світла на фрактальних середовищах. Розуміння геометричних і топологічних особливостей неупорядкованих середовищ (передусім рідин, молекули яких здатні утворювати водневі зв'язки) і причини виникнення масштабною самоподібності неоднорідностей структури дає теорія протікання (перколяції).

Розглянемо деякі наслідки цієї теорії на прикладі води [6]. У впорядкованій фазі, який відповідає кристалічній лід, усі водневі зв'язки активні і беруть участь у формуванні правильної кристалічної решітки. У рідкій фазі частину зв'язків розірвано, відповідна псевдополімерна сітка має дефектну структуру. Міра її дефектності визначається кількістю все ще активних зв'язків, яка залежить від температури. При деякій температурі (для води це приблизно 50 °C [8]) сітка розпадається на частини, тобто єдиного остову більше не існує. Критична

кількість зв'язків відповідає так званій границі перколяції. При менших температурах структура рідини може бути представлена як нескінченний перколяційний кластер, в порожнинах якого знаходяться кластери менших розмірів, малі групи зв'язаних молекул і окремі молекули. Розподіл кластерів за розмірами визначається загальною кількістю активних зв'язків. Середній розмір порожнин визначає розмір структурної неоднорідності, його називають довжиною кореляції ξ .

Маса кластеру в масштабах, більших за довжину кореляції ($l > \xi$), пов'язана з його розміром очевидним співвідношенням:

$$m(l) \propto l^n, \quad (1)$$

де $n = 3$ – розмірність евклідового простору. Для менших за розмірами областей ($l < \xi$), на співвідношення маса-розмір впливає ажурна просторова геометрія, характерна для фракталів:

$$m(l) \propto l^D, \quad (2)$$

де відповідну розмірність D називають фрактальною, і яка може виявитися нецілою. Таким чином, структура неупорядкованої речовини в масштабах, сумірних з довжиною кореляції і менших, описується в термінах фрактальної геометрії.

Інтенсивність стоксової компоненти непружного розсіяння світла в неупорядкованих середовищах може бути записана у вигляді [9]:

$$I(v) = \frac{C(v) \cdot g(v) \cdot [n(v) + 1]}{v}, \quad (3)$$

де $C(v)$ – функція зв'язку світла з коливальними модами, $g(v)$ – функція густини коливальних станів (ГКС),

$$n(v) = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} - \text{фактор Бозе-Ейнштейна.}$$

Відповідно до наближення Дебая, кількість коливальних станів в діапазоні $d\nu$ пропорційна об'єму відповідної області оберненого простору $k^2 dk$. Розширення цього виразу на простір з довільною (зокрема, нецілою) розмірністю D дає співвідношення:

$$g(v) d\nu \propto k^{D-1} dk. \quad (4)$$

Неоднорідність середовища обумовлює нерегулярний (дифузний) характер поширення в ній коливальних збуджень, який описується дисперсійним співвідношенням [2]:

$$k(v) \propto v^{2/d}, \quad (5)$$

де параметр d називають показником аномальної дифузії. Підстановка (5) в (4) дозволяє отримати загальний вигляд функції ГКС для коливальних збуджень у фрактальному середовищі:

$$g(v) \propto v^{\bar{d}-1}, \quad (6)$$

де $\bar{d} = 2D/d$ – спектральна (фрактонна) розмірність. Відповідні коливальні збудження називають фрактонами. Фрактонна розмірність відображає фрактальні властивості середовища щодо поширення в ній пружних хвиль.

Коливальні збудження з довжинами хвиль, більшими за певну довжину кореляції, не відчувають фрактальності середовища і, отже, мають лінійну дисперсію: $k(v) \propto v$. Критична довжина хвилі відповідає так званій частоті кросоверу (*crossover* – перетин, англ.). Коливальні збудження з меншою частотою є акустичними фононами, а з більшою – фрактонами. Частота кросоверу проявляється у вигляді особливості в коливальних спектрах. Зокрема, показано [5], що за кімнатної температури для води $v_{co} \approx 1 \text{ см}^{-1}$, що з урахуванням закону дисперсії для фононів, відповідає $\xi \approx 10 \text{ нм}$.

Функція $C(v)$ є усередненням функції відгуку діелектричної модуляції по коливальних модах з частотами в околі v [9]. Причому $C \propto \xi^D$, де ξ – довжина кореляції, D – ефективна розмірність простору, яка в загальному випадку збігається з фрактальною.

Оскільки степеневий закон масштабування справедливий як для довжини хвилі, так і для довжини кореляції, то з урахуванням закону дисперсії (5) маємо для $C(v)$ степеневу залежність від частоти, що дозволяє ввести функцію ефективної густини коливальних станів (ЕГКС) у вигляді:

$$g_{ef}(v) = g(v) \cdot C(v) \propto v^\alpha. \quad (7)$$

Показник степеню при v , який дорівнює кутовому коефіцієнту прямолінійної (фрактонної) ділянки спектрального розподілу ЕГКС в подвійній логарифмічній шкалі, чутливий до відносної орієнтації молекул і характеризує поширення теплових коливальних збуджень в неупорядкованому середовищі. У загальному випадку показник α визначається фрактальною розмірністю миттєвої реалізації сітки водневих зв'язків, і тому може бути означений як інтегральний параметр структури середовища.

Методика експерименту. Досліджувалися низькочастотні ділянки спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) ряду рідин і деякі бінарні водні розчини. Усі зразки, окрім гліцерину, відповідали хімічно чистим речовинам, помилка об'ємної концентрації при розведенні складала не більше 1 %. Зразки з гліцерином готувалися на основі стандартного фармацевтичного 85 % водно-гліцеринового розчину.

Дослідження проводилися на автоматизованому спектрометрі ДФС-24 з шириною щілини 0,1 мм. Джерелом збудження служило випромінювання аргонного лазера з довжиною хвилі 514 нм. Лазерний промінь проходив вертикально уздовж осі стандартної скляної ампули з рідиною, об'ємом 5 мл. У області збудження густина потужності сфокусованого пучка становила близько 100 мВт/см².

Для дослідження температурних залежностей ампула з рідиною поміщалася усередині спіралі з тонкого ніхромового дроту, через який потім пропускався струм. Температура з точністю до 1° вимірювалася мініатюрною термопарою, яку було поміщено в рідину поблизу області лазерного збудження.

Аналіз результатів. Головною проблемою, що виникає при вимірюванні низькочастотних спектрів КРС, є коректне виділення безструктурного корисного сигналу з інтенсивного крила Релеєвського розсіяння. Зазвичай, з цією метою використовують перетворення спектру, засноване на виразі (3), внаслідок чого отримують зведену інтенсивність:

$$I_{red}(v) = \frac{I(v) \cdot v}{n(v) + 1}; \quad (8)$$

де $I(v)$ – розподіл інтенсивності в первинному спектрі КРС, $n(v)$ – фактор Бозе-Ейнштейна. Таким чином, зведена інтенсивність виявляється рівною ЕГКС:

$$I_{red}(v) = g(v) \cdot C(v) = g_{ef}(v). \quad (9)$$

На рис.1-а наведено первинні низькочастотні ділянки спектрів КРС води, етанолу, етиленгліколю, 5 % розчину "ацетон-вода" та 85 % розчину "гліцерин-вода".

На рис.1-б в подвійній логарифмічній шкалі представлено спектри ЕГКС для досліджених рідин з водневими зв'язками. Видно, що для усіх зразків залежність на ділянці $(10 \div 50) \text{ см}^{-1}$ лінійна, отже, ЕГКС описується степеневою функцією. Показник степеню, рівний кутовому коефіцієнту, дорівнює введеному вище структурному параметру α . Значення для води ($\alpha = 1,11 \pm 0,01$) співпадає з ре-

зультатами Маджоліно [5] і близьке до значень для аморфних середовищ із тетраедричною структурою зв'язків [3]. Через відсутність універсального алгоритму розрахунку функції зв'язку $C(v)$, задача знаходження чисельної відповідності між структурним параметром α і фрактальною розмірністю D неупорядкованого середовища в загальному випадку є досить складною.

Авторам роботи [5] вдалося встановити такий зв'язок для структури рідкої води. Для цього були додатково залучені результати експериментів по розсіянню нейтронів і комп'ютерного моделювання. Можна чекати, що за наявності відповідних даних, аналогічний зв'язок буде встановлено і для інших рідин.

В той же час, структурний параметр α може виявитися ефективним і наочним, а також давати нову інформацію, у разі порівняння низькочастотних коливальних спектрів рідин з різною молекулярною організацією, проте, з однаковим типом зв'язку. З цією метою було досліджено концентраційні залежності структурного параметра в бінарних водних розчинах. Результати цих досліджень показують, що існує, щонайменше, два сценарії поведінки параметра α залежно від концентрації. Водні розчини гліцерину, етанолу і ацетону так чи інакше проявляють σ -подібну залежність (рис. 2-а, б, в). В той же час, аналогічна залежність розчину вода-етиленгліколь не має особливостей (рис. 2-г).

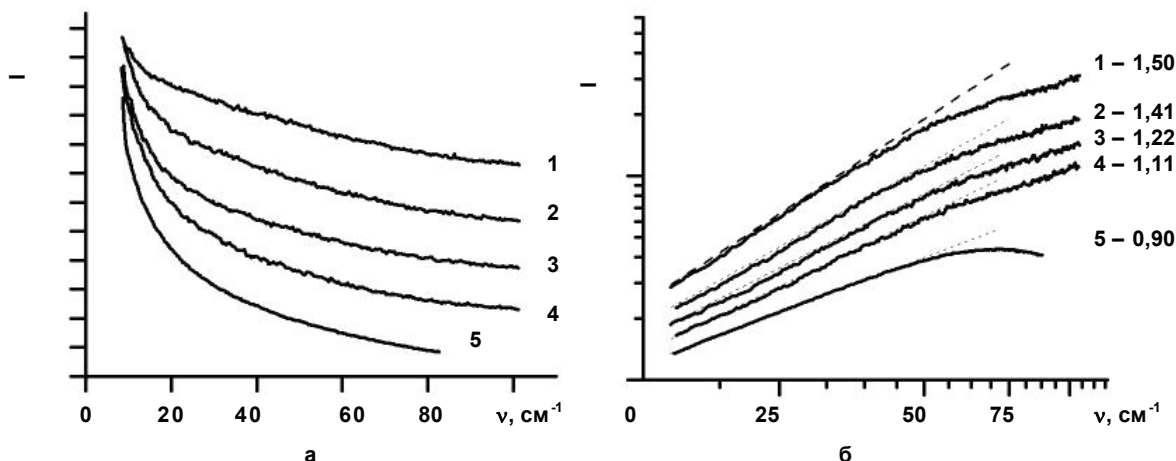


Рис. 1. Спектри КРС 85 % розчину "гліцерин-вода" (1), етиленгліколю (2), етанолу (3), води (4) та 5% розчину "ацетон-вода" (5) у первинному вигляді (а) та зведені у подвійному логарифмічному масштабі (б)

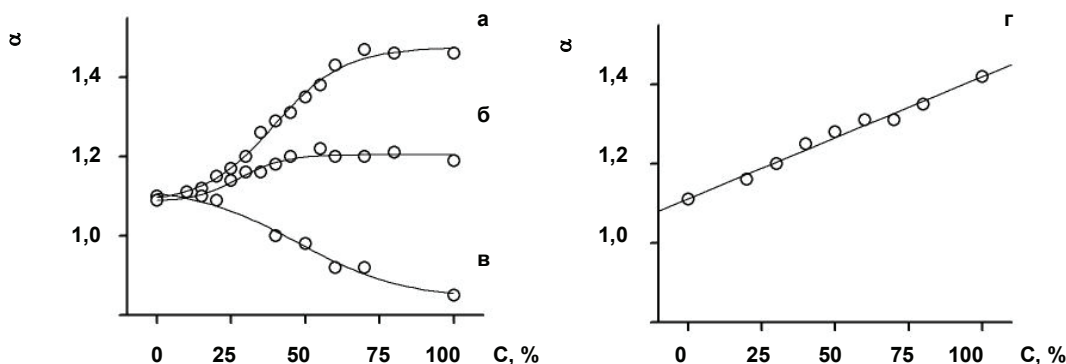


Рис. 2. Залежність структурного параметра α від концентрації водних розчинів гліцерину (а), етанолу (б), ацетону (в) та етиленгліколю (г)

Загальна картина формування перехідної (фрактонної) ділянки спектру КРС бінарних розчинів, на нашу думку, може бути наступною.

Флуктуації поляризованості середовища складаються з внесків від кожної молекули. До поляризованості молекули, яка визначається її симетрією, додається поляризованість її міжмолекулярних (у нашому випадку – водневих) зв'язків, яка, у свою чергу, залежить від типу симетрії цих зв'язків. У тому випадку, коли симетрія розташування зв'язків в молекулі не відповідає симетрії компактної упаковки, сітка водневих зв'язків принципово не може не мати розривів навіть у відсутність теплових обурень. Якщо сітка зв'язків сформована з молекул різних сортів, результуюча упаковка залежатиме не лише від симетрії складових її молекул, але і від їх кількісного співвідношення. У загальному вигляді фрактальну розмірність сітки водневих зв'язків можна виразити через концентрацію бінарного розчину як функцію питомої кількості водневих зв'язків і типу упаковки:

$$D = f[N_1, N_2, S_{12}(C)], \quad (10)$$

де N_1 і N_2 – кількість водневих зв'язків молекул першого і другого сорту, відповідно; $S_{12}(C)$ – параметр упаковки для заданої об'ємної концентрації молекул першого і другого сорту, який відображає результат перемішування молекул з різною симетрією. Для того, щоб проаналізувати отримані концентраційні залежності, покладемо для усіх рідин, що функція $C(v)$ лінійно залежить від концентрації. Таке допущення дозволяє якісно оцінити структурні особливості розчинів.

Молекула гліцерину потенційно може утворити шість водневих зв'язків, проте, її відносно складна структура перешкоджає цьому, в результаті – середнє число зв'язків на одну молекулу зазвичай не перевищує двох. Стільки ж зв'язків є і в етанолу. Молекула води здатна утворити чотири водневі зв'язки.

Характер залежності структурного параметра від концентрації у випадку гліцерину, етанолу і, в деякій мірі, ацетону (рис. 2-а, б, в) свідчить про існування різних структурних фаз розчину: збідненою, збагаченою і проміжною, що є характерним для міцелярних систем.

У першому і другому випадках структура розчину реалізується у формі співіснування матриці-розчинника і нанорозмірних асоціатів іншої рідини. Для водного розчину гліцерину такий розподіл підтверджено за допомогою високочастотної діелектрометрії [10]. Коливальні збудження, що поширюються в перколяційному кластері розчинника, переважають при формуванні енергетичного спектру, в порівнянні із збудженнями, локалізованими в асоціатах. У перехідній фазі відбувається своєрідна конкуренція структур компонентів розчину: фрактальна розмірність загальної сітки водневих зв'язків стає дуже чутливою до концентрації.

Слід зазначити, що концентрація, яка відповідає найбільш радикальній перебудові сітки водневих зв'язків розчину вода-гліцерин (в концентраційній залежності це точка перегину), співпадає з аномалією густини цього розчину. Саме у околі 40 % об'ємної концентрації гліцерину розчин має густину з найбільшим відхиленням від суми парціальної густини його складових [11]. Отже, причиною аномального збільшення густини є перебудова сітки водневих зв'язків, обумовлена зміною умов упаковки молекул.

Аналогічні міркування можна застосувати для водних розчинів етанолу і ацетону, де так само слід чекати аномалії густини (ймовірно, менш вираженої).

Молекула етиленгліколю, так само як і молекула води, здатна утворити чотири зв'язки. При зміні концентрації розчину, в перколяційний кластер, побудований з молекул одного сорту, поступово вбудовуються молекули іншого сорту. Фрактальна розмірність кластера монотонно змінюється відповідно до симетрії, як молекул-заступників, так і просторового розташування їх водневих зв'язків. Тому конкуренція структур відсутня, що видно з лінійної концентраційної залежності структурного параметра.

Ацетон не має водневих зв'язків, здатних утворити перколяційний кластер. Принаймні, істотна нелінійність низькочастотної ділянки спектру свідчить про непридатність до чистого ацетону моделі перколяції (рис. 3). Додавання в ацетон малої (5 %) об'ємної долі води сприяє утворенню сітки водневих зв'язків, що формують структуру з фрактальними властивостями. При цьому в низькочастотному спектрі ЕПКС з'являється прямолінійна "фрактонна" ділянка (рис. 1-б).

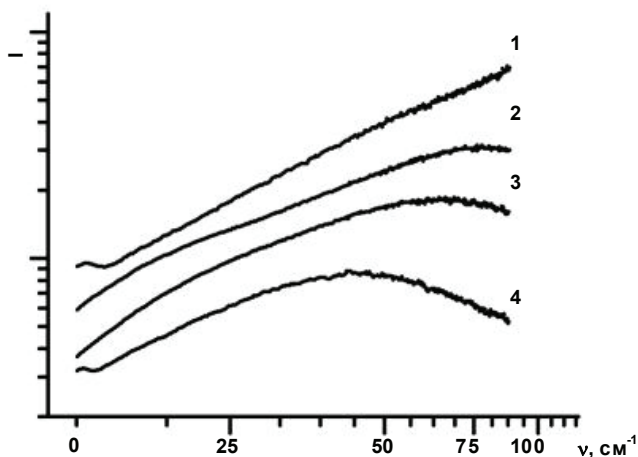


Рис. 3. Спектри ЕПКС: додекан (1), бензол (2), ацетон (3), чотирихлористий вуглець (4)

Для порівняння, було поміряно і проаналізовано спектри деяких інших рідин, що не мають водневих зв'язків. Як видно з рис. 3 бензол і чотирихлористий вуглець, так само як і чистий ацетон, не мають прямолінійної ділянки в низькочастотній області спектру ЕПКС. В той же час, додекан становить виняток, що можна пояснити протяжною формою молекули, достатньою для зчеплення молекулярних ланцюжків за рахунок Ван-дер-Ваальсової взаємодії.

Розпад перколяційного кластеру у воді наочно проявляється у відмінності низькочастотних ділянок спектру ЕПКС, виміряних при різних температурах. На рис. 4 в подвійному логарифмічному масштабі показані відповідні спектри, а також результат їх апроксимації поліномом 2-го порядку. Відхилення від перколяційної моделі характеризує коефіцієнт при квадратичному члені. Видно, що істотне відхилення від лінійності починається з температури 50 °С, що узгоджується з розрахунками температурної залежності середнього числа водневих зв'язків на одну молекулу у воді. За даними [8], саме в районі 50 °С це значення досягає критичного, рівного двом, що робить неможливим існування єдиного перколяційного кластеру.

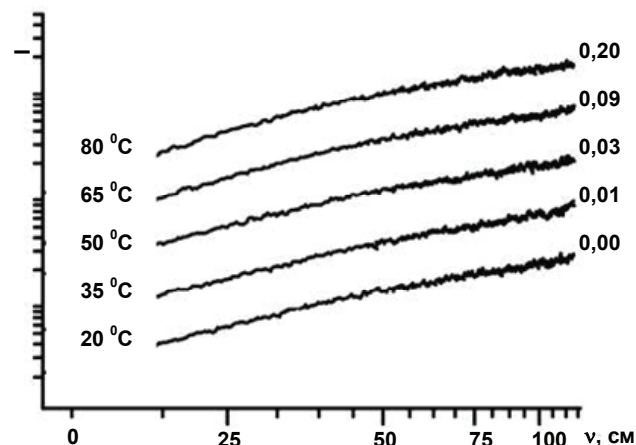


Рис. 4. Спектри ЕПКС води при різних значеннях температури. Ліворуч вказана температура, справа – відхилення від степеневої залежності інтенсивності від частоти

Динамічний характер структури рідин з водневими зв'язками обумовлює залежність ефективної просторової розмірності перколяційного кластеру від часу життя окремих водневих зв'язків. Ті ж параметри (час життя і середня кількість водневих зв'язків на одну молекулу) визначають динамічну в'язкість рідини.

Розраховані на підставі експериментальних даних значення структурного параметра корелюють з часом життя водневих зв'язків і динамічною в'язкістю (таблиця). Існування однозначного зв'язку між цими параметрами дає підстави розглядати використаний в роботі підхід як експериментальну основу для розробки спектроскопічних методів визначення в'язкості досить широкого класу рідин.

Таблиця. Порівняльні значення структурного параметра, розрахункового середнього часу життя водневого зв'язку і динамічної в'язкості [12]

Рідинні системи	α	τ_n , пс	η , спз
Гліцерин	1,50	110	1500
Етиленгліколь	1,41	39	1,9
Етанол	1,20	36	1,2
Вода	1,10	2,5	1,0
Ацетон (95 %)-вода	0,85	2,5	0,33

Висновки. У представленій роботі методом комбінаційного розсіяння світла поміряно ефективну густину коливальних станів в рідинах з водневими зв'язками, а також в їх бінарних розчинах при кімнатній температурі.

Існування в низькочастотній області спектру перехідної (фрактонної) ділянки вказує на коректність застосування перколяційної моделі і концепції фракталів для опису структури рідин з водневими зв'язками. Кутівий коефіцієнт перехідної ділянки спектру в подвійній логарифмічній шкалі характеризує поширення теплових коливальних збуджень в неоднорідних середовищах і може служити інтегральним параметром структури.

Результати досліджень бінарних водних розчинів виявили два сценарії поведінки структурного параметра залежно від концентрації, які відповідають двом типам рідин. Для розчинів гліцерину і етанолу (і, в деякій мірі, ацетону) характерна конкуренція структур сіток водневих зв'язків. Критичні значення концентрації підтверджує (у разі гліцерину) або передбачають (у разі етанолу і ацетону) існування аномалій інших фізико-хімічних параметрів у відповідних концентраційних залежностях.

УДК 536.96; 538.953

Д. Гаврюшенко, д-р фіз.-мат. наук, проф.

АДСОРБЦІЯ З ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ ЗА НАЯВНОСТІ ДВОВИМІРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Розглянуто двовимірний фазовий перехід на поверхні адсорбату, модифікованій спейсорами. Побудовано узагальнення ґратчастої моделі Янга-Лі на випадок такої адсорбції. Отримані результати дозволяють визначити критичну температуру та параметри міжмолекулярної взаємодії адсорбованих молекул шляхом дослідження однієї ізотерми адсорбції.

The two – dimensional phase transition on the surface of adsorbate modified with spacers was regarded. The generalization of Yang – Lee lattice model in case of such absorption was received. The received results make it possible to evaluate the critical temperature and parameters of intermolecular interaction of absorbed molecules by regarding the absorption isotherm.

Аналіз термодинамічної та статистикомеханічної поведінки систем поблизу границі стійкості дозволяє отримати цілу низку надзвичайно важливих характеристик речовини, які складно отримати з достатньою точністю іншим шляхом. Але дослідження фазових переходів, особливо в обмежених системах та наносистемах, становить надзвичайно складну теоретичну та експериментальну задачу, тому статистикомеханічні розрахунки поведінки таких систем можна виконати лише в певних наближеннях.

Проте протягом останніх років, з появою механізму адсорбції частинок на привитих до твердої поверхні з різною геометрією спейсорів, з'явилась можливість дослідження рафінованого двовимірного флюїду з можливим критичним станом "двовимірна рідина-двовимірна пара".

Розглянемо відому модель флюїду з N_1 частинок (молекул), взаємодія між якими описується парним потенціалом $\varphi(r)$. Будемо вважати, що ці частинки можуть займати обмежену кількість положень в одному з N вузлів достатньо густої регулярної плоскої двовимірної ґратки. Оскільки при $r = 0$ потенціальна енергія відштовхування прямує до нескінченості, в кожному вузлі одночасно може бути розташовано не більше однієї частинки. Крім того, відстань між частинками r_0 будемо вважати такою, що між цими молекулами існують лише достатньо короткодіючі сили взаємодії, так що систему можна віднести до однієї з систем із статистикою найближчих сусідів у ґратці – ґратчастого флюїду [1]. В ґратчастому флюїді стан А відповідає зайнятому вузлу, стан В. – вільному. Очевидно, що кількість зайнятих вузлів $N_A = N_1$, кількість вакантних $N_B = N - N_1$.

1. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: W.H.Freeman. – 1983. 2. Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: fractons // J.Phys.Lett.(Paris). – 1982. – Vol. 43. – P. L625–L631. 3. Alexander S. Vibrations of fractals and scattering of light from aerogels // Phys.Rev. – 1989. – Vol. B40. – № 11. – P. 7953–7965. 4. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных тел // Успехи физических наук. – 1993. – № 5. – С.119-124. 5. Majolino D. Mallamace F., Miglardo P. et al. Spectral evidence of connected structure in liquid water: effective Raman density of vibrational states // Phys. Rev. E. – 1993. – Vol. 47. – № 4. – P. 2669–2675. 6. Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A. Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 70. – № 9. – P. 4185–4193. 7. DeSimone T., Demoulini S., Stratt R.M. A theory of percolation in liquids // J.Chem.Phys. – 1986. – Vol. 85. – № 1. – P. 391–400. 8. Bulavin L.A., Malomuzh N.P. Upper temperature limit for the existence of living matter // Journal of molecular liquids. – 2006. – № 124. – P. 136. 9. Shuker R., Gammon R.W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials // Phys. Rev. Letters. – 1970. – Vol. 25. – № 4. – P. 222–225. 10. Puzenko A., Hayashi Y., Feldman Y. Space and time scaling in glycerol–water mixtures // Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 4518–4522. 11. Adamenko I.I., Bulavin L.A., Ilyin V. Anomalous behaviour of glycerol-water solutions // Journal of molecular liquids. – 2006. – Vol. 127. – № 1–3. – P. 90–92. 12. Padro J.A., Saiz L., Guardia E. Hydrogen bonding in liquid alcohols: a computer simulation study // Journal of Molecular Structure. – 1997. – Vol. 416. – P. 243–248.

Надійшла до редакції 30.05.12

Статистичну суму такої системи можна записати у вигляді

$$Q(N_1, N, T) = j^{N_1}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1)$$

де сумування виконується за статистичними конфігураціями (мікростанами), що відповідають заданим параметрам N та N_1 , $\Omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$ – загальна кількість

конфігурацій в цьому випадку, $j(T)$ – неконфігураційна частина статистичної суми для кожної з частинок системи, пов'язана з динамікою зміни положення частинки у вузлах ґратки, E_i – сумарна енергія взаємодії пар частинок сорту А в даній конфігурації.

Для продовження опису системи необхідно конкретизувати ансамбль, в рамках якого розглядається поведінка ґратчастого флюїду. Будемо розглядати випадок, коли кількість частинок N_1 не є зовнішнім параметром, тобто коли в системі фіксуються хімічний потенціал двовимірного флюїду μ_f , число вузлів двовимірної ґратки N . (що відповідає умові $V = \text{const}$) та температура T . В цьому випадку ми повинні розглядати поведінку такої двовимірної системи в рамках великого канонічного ансамблю, і для великої статистичної суми $\Xi(\mu, N, T)$ можна записати наступний вираз:

$$\Xi(\mu, N, T) = \sum_{N_1=0}^N e^{\frac{N_1 \mu_f}{kT}} Q(N_1, N, T) = \sum_{N_1=0}^N e^{\frac{N_1 \mu_f}{kT}} j^{N_1}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (2)$$

причому

$$\alpha p' V = kT \ln \Xi(\mu_f, N, T), \quad (3)$$

де p' – двовимірний тиск флюїду.

Вираз для великої статистичної суми (2) можна записати у більш явній формі, конкретизувавши вигляд енергії взаємодії пар частинок у випадку взаємодії виключно найближчих сусідів. Якщо в i -й конфігурації існує N_{AA}^i пар найближчих сусідів АА, і кожна пара має енергію $\varepsilon_{AA} = \varphi(r_0)$, то очевидно, що енергію E_i взаємодії пар частинок сорту А можна подати у вигляді

$$E_i = \varepsilon_{AA} N_{AA}^i, \quad (4)$$

а вираз (2) для великої статистичної суми переписати наступним чином:

$$\Xi(\mu_f, N, T) = \sum_{N_i=0}^N e^{\frac{N_i \mu_f}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_{AA} N_{AA}^i}{kT}}. \quad (5)$$

Якщо ввести кількість N_{AB} пар найближчих сусідів АВ, то вираз (5) можна подати у більш зручному для аналізу вигляді:

$$\Xi(\mu_f, N, T) = \sum_{N_i=0}^N e^{\frac{N_i(\mu_f - \frac{1}{2}c\varepsilon_{AA})}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{\frac{\varepsilon_{AA} N_{AB}^i}{2kT}}, \quad (6)$$

де c – кількість вузлів, які є найближчими сусідами для будь-якого вузла ґратки, і де враховано, що

$$2N_{AA}^i + N_{AB}^i = cN_i. \quad (7)$$

Зрозуміло, що якщо між частинками існують сили притягання ($\varepsilon_{AA} < 0$), то розпад системи за низьких температур на дві фази з більшою та меншою густинами відповідає двофазній системі рідина–газ нижче критичної точки.

Для моделі ґратчастого флюїду певної симетрії (квадратної, трикутної, шестикутної тощо) побудовано точні розв'язки [2, 3].

Розглянемо процес одношарової адсорбції із бінарного розчину з концентрацією x на поверхню. Найбільш чітко така адсорбція реалізується на поверхні, модифікованій спейсорами [4], що забезпечує, з теоретичної точки зору, виключну двовимірність системи адсорбату на адсорбенті. Отже, в цьому випадку для опису можливого фазового переходу в системі можна застосувати теорію двовимірного ґратчастого газу, що може конденсуватися, тому експерименти з адсорбції на спейсорах дають виключну можливість визначити критичну температуру T_c та сталу міжмолекулярної взаємодії адсорбованих молекул.

Оскільки експерименти з адсорбції взагалі проводяться за ізотермічних умов за фіксованої концентрації розчину x , з якого йде адсорбція, то для опису статистичної термодинаміки процесу адсорбції зручно користуватись великим канонічним ансамблем, тобто ансамблем за заданих температури T та хімічного потенціалу μ адсорбату в розчині. Опис же самого розчину (як термостату) виконується в ізотермічно-ізобаричному ансамблі, в рамках якого зручно обчислювати хімічний потенціал розчиненої речовини. В цьому випадку розчин можна розглядати як своєрідний термостат – джерело енергії та частинок нескінченної ємності.

Розглянемо адсорбуючу поверхню, яка містить N вузлів (спейсорів), кожний з яких може адсорбувати одну молекулу, до яких приєднано N_i молекул адсорбату. Припустимо, що ця поверхня знаходиться в контакті з флюїдом – джерелом частинок-адсорбатів. В цьому випадку для великої статистичної суми $\Xi(\mu, N, T)$ двовимірної системи на поверхні адсорбенту ми можемо записати вираз, цілком аналогічний виразу (2), де тепер μ_f – хімічний потенціал адсорбованих молекул,

E_i – зміна енергії молекул адсорбату в наслідок адсорбції. Для енергії E_i в рамках двовимірного ґратчастого флюїду E_i можна записати вираз

$$E_i = \varepsilon_0 N_i + \varepsilon_{AA} N_{AA}^i, \quad (8)$$

де $\varepsilon_0 < 0$ – стала міжмолекулярної взаємодії молекули адсорбату з поверхнею адсорбенту (точніше, із спейсороном), ε_{AA} – енергія взаємодії пар молекул адсорбату, приєднаних до сусідніх спейсорів, N_{AA}^i – кількість пар найближчих сусідів адсорбованих на спейсорах молекул.

Як відомо, в стані термодинамічної рівноваги [5]

$$\mu_f = \mu(T, p, x), \quad (9)$$

де $\mu(T, p, x)$ – хімічний потенціал розчиненої речовини (адсорбату в розчині), p – його тиск. Тому в цьому випадку у виразах (5) або (6) замість хімічного потенціалу двовимірного флюїду можна підставити хімічний потенціал розчину, і вираз для великої статистичної суми набуває вигляду

$$\Xi(\mu, N, T) = \sum_{N_i=0}^N e^{\frac{N_i(\mu(T, p, x) - \varepsilon_0)}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_{AA} N_{AA}^i}{kT}}, \quad (10)$$

або

$$\Xi(\mu, N, T) = \sum_{N_i=0}^N e^{\frac{N_i(\mu(T, p, x) - \varepsilon_0 - \frac{1}{2}c\varepsilon_{AA})}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{\frac{\varepsilon_{AA} N_{AB}^i}{2kT}}. \quad (11)$$

Макроскопічною величиною, що вимірюється експериментально та характеризує процес адсорбції, є коефіцієнт адсорбції θ , який визначається співвідношенням:

$$\theta = \frac{\langle N_i \rangle}{N}, \quad (12)$$

де

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= \frac{1}{\Xi(\mu, N, T)} \sum_{N_i=0}^N N_i e^{\frac{N_i(\mu(T, p, x) - \varepsilon_0 - \frac{1}{2}c\varepsilon_{AA})}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{\frac{\varepsilon_{AA} N_{AB}^i}{2kT}} = \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\mu, N, T). \end{aligned} \quad (13)$$

З урахуванням (13), вираз для коефіцієнту адсорбції θ можна остаточно записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \theta(x) &= \frac{1}{N} \frac{1}{\Xi(\mu, N, T)} \sum_{N_i=0}^N N_i e^{\frac{N_i(\mu(T, p, x) - \varepsilon_0 - \frac{1}{2}c\varepsilon_{AA})}{kT}} j^{N_i}(T) \sum_{i=1}^{\Omega} e^{\frac{\varepsilon_{AA} N_{AB}^i}{2kT}} = \\ &= \frac{kT}{N} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\mu, N, T) \end{aligned} \quad (14)$$

Встановлення експериментальної залежності коефіцієнту адсорбції від концентрації розчину, з якого йде адсорбція, а також інших параметрів даного процесу, і становить основну задачу експериментального дослідження процесу адсорбції.

В переважній більшості випадків розглядають ізоТЕРМИ адсорбції, які монотонно змінюються зі зміною тиску (якщо адсорбція йде з газової фази) або концентрації адсорбата в розчині (якщо адсорбція йде з рідкої фази). В цьому випадку залежність коефіцієнту адсорбції θ від концентрації x має вигляд так званої ізотерми Ленгмюра. Численні експерименти свідчать про те, що при адсорбції може спостерігатися відхилення концентраційної залежності коефіцієнта адсорбції $\theta(x)$ від звичайних ленгмюрівських ізотерм навіть у випадку адсорбції з ідеального розчину.

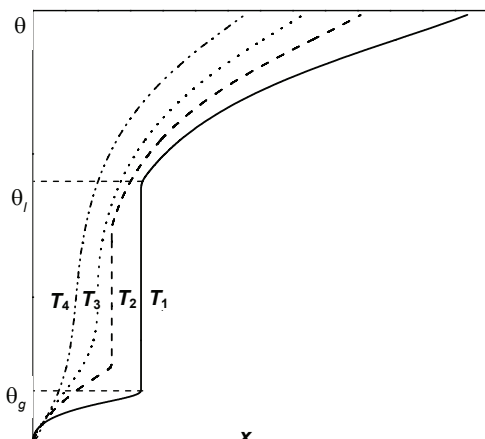


Рис. 1. Ізотерма одношарової адсорбції за наявності двовимірного фазового переходу ($T_1 < T_2 < T_3 = T_c < T_4$),

θ_i – значення коефіцієнту адсорбції в рідкій,

θ_g – в газоподібній двовимірній фазі на ізотерімі $T = T_1$

Зазначимо, що такі відхилення особливо чітко проявляються на однорідних плоских поверхнях у випадках одношарової адсорбції і можуть мати вигляд стрибка θ за фіксованої концентрації розчину. Зрозуміло, що ця стрибкоподібна зміна концентраційної залежності коефіцієнту адсорбції $\theta(x)$ є наслідком можливих фазових переходів, обумовлених міжмолекулярною взаємодією молекул адсорбата на поверхні. Ці переходи є фазовими переходами типу "двовимірний газ – двовимірна рідина", і характеризуються певною критичною температурою T_c , вище за яку ізотерми адсорбції поступово із підвищенням температури переходять в ізотерми Ленгмюра. Ця критична температура визначається значенням енергії взаємодії молекул адсорбата на поверхні адсорбенту ε_{AA} . Вперше таку двовимірну конденсацію в адсорбованому шарі було спостережено при адсорбції Кг на поверхні NaBr [6]. Пізніше такий фазовий перехід спостерігався і на графітовому адсорбенті.

Позначимо величину стрибка коефіцієнту адсорбції на заданій ізотерімі за певного значення x $\Delta\theta(T) = \theta_i(T) - \theta_g(T)$ (див. рис. 1). В цьому випадку величина $\Delta\theta(T)$ пов'язана з параметром ε_{AA} за допомогою рівняння [1]

$$\Delta\theta(T) = f(X), \quad (15)$$

де $X = \exp\left(-\frac{2\varepsilon_{AA}}{kT}\right)$, а вигляд функції $f(X)$ визнача-

ється симетрією пакування молекул адсорбата на поверхні адсорбенту, і, наприклад, у випадку ґратчастого газу квадратної симетрії вираз (15) має вигляд [1]:

$$\Delta\theta(T) = \left[\frac{(1 + X^2) \sqrt{1 - 6X^2 + X^4}}{(1 - X^2)^2} \right]^{1/4}. \quad (16)$$

Таким чином, вимірюючи стрибок $\Delta\theta(T)$ при $T < T_c$ і розв'язуючи рівняння (15) відносно X , отримаємо значення сталої міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбата на поверхні адсорбенту ε_{AA} із очевидного співвідношення

$$\varepsilon_{AA} = -\frac{1}{2} kT \ln X(\Delta\theta(T)). \quad (17)$$

Отже, досліджуючи стрибок коефіцієнту адсорбції за заданої температури, за допомогою виразу (17) можна знайти енергетичну сталу взаємодії молекул адсорбата

на поверхні адсорбенту. Зрозуміло, що ця стала визначає критичну температуру фазового переходу "овимірний газ–двовимірна рідина" на поверхні адсорбенту.

Для двовимірного ґратчастого газу з різною симетрією точні статистико-механічні розрахунки дають наступні значення параметру X в критичній точці [7]:

для ґратки з трикутною симетрією

$$\text{sh} \frac{2\varepsilon_{AA}}{kT_c} = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad (18)$$

для ґратки з квадратною симетрією

$$\text{sh} \frac{2\varepsilon_{AA}}{kT_c} = 1, \quad (19)$$

для ґратки з шестикутною симетрією

$$\text{sh} \frac{2\varepsilon_{AA}}{kT_c} = \sqrt{3}. \quad (20)$$

Тоді, визначивши величину ε_{AA} за допомогою формули (17), для T_c отримуємо наступний вираз:

$$T_c = -\frac{2}{C} \frac{\varepsilon_{AA}}{k}, \quad (21)$$

або

$$T_c = \frac{T}{C} \ln X(T, \Delta\theta(T)), \quad (22)$$

де стала C – розв'язок рівнянь (18)–(20), і набуває значень: $C = -\frac{1}{2} \ln 3 \approx -0,549$ для ґратки з трикутною симетрією, $C = \ln(\sqrt{2} - 1) \approx -0,881$ для ґратки з квадратною

симетрією та $C = \ln(2 - \sqrt{3}) \approx -1,317$ для ґратки з шестикутною симетрією. Зазначимо, що достатньо значна відмінність значень сталої C для ґраток різної симетрії дозволяє за відомою критичною температурою встановити симетрію розташування спейсорів на поверхні адсорбенту [8].

Як найскладніший для вивчення і доволі екзотичний випадок можна розглянути ситуацію, коли адсорбція йде з розчину, який знаходиться поблизу критичної точки розшарування, а на адсорбуючій поверхні також можливе існування двовимірного фазового переходу.

Висновки. Ефективність процесу адсорбції навіть з ідеального розчину значним чином визначається непоказними (кореляційними) властивостями розчину, які можуть привести до існування значного просторового розподілу концентрації адсорбату. Крім того, визначення стрибка коефіцієнту адсорбції між двовимірною рідиною та двовимірним газом при адсорбції з ідеального розчину дозволяє обчислити критичну температуру двовимірного фазового переходу на поверхні адсорбенту, а також сталу міжмолекулярної взаємодії адсорбованих молекул та тип симетрії двовимірної решітки, утвореної спейсрами.

1. Lee T.D., Yang C.N. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II Lattice Gas and Ising Model // Phys. Rev. – 1952. – Vol. 87 (3). – P. 410–419.
2. Wannier G.M. Antiferromagnetism. The triangular Ising net // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 79, No 2. – P. 357–364.
3. Houtappel P.M.F. Order-disorder in hexagonal lattices // Physica. – 1950. – Vol. 16, No 5. – P. 425–455.
4. Golub A., Matyshevska O., Prylutska O., Sysoev V., Ped L., Kudrenko V., Radchenko E., Prylutsky Yu., Schariff P., Braun T. Fullerenes immobilized at silica surface: topology, structure and bioactivity // J. Mol. Liquids. – 2003. – Vol. 105/2-3. – P. 141–147.
5. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. – Молекулярна фізика. – К.: 2006. – 567 с.
6. Fischer B.B., McMillan W.G. Two-dimensional transitions in adsorbed monolayers // J. American. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79 (11). – P. 2969–2970.
7. Овченко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – К.: 1991. – 349 с.
8. Gavyushenko D.A., A.A. Golub, L.L. Ped, V.M. Sysoev. Determination of an adsorbate molecules interaction constant and critical temperature of two-dimensional phase transition at adsorbent surface // XI Polish-Ukrainian symposium of theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application, Zamosc-Krasnobrod, Poland, 2007. – Zamosc-Krasnobrod, 2007. – P. 29.

УДК 520.2.063, 53.082.5, 535.317.6

А. Голобородько, канд. фіз.-мат. наук, доц.

ВИКОРИСТАННЯ ДИФРАКЦІЙНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЛЯ КОМПЕНСАЦІЇ АБЕРАЦІЙ ОПТИЧНИХ СИСТЕМ

Досліджено можливість створення довільного профілю хвильового фронту оптичного випромінювання. Розраховані інтерферограми хвильових фронтів з абераціями. Експериментально показано можливість генерації довільного профілю хвильового фронту за допомогою дифракційних елементів.

Investigation of the possibility of wavefront with assigned profile generation is discussed in this paper. The interferograms of aberrated wavefront were calculated and it was used it for generation of controlled profile of wavefront. The experimental results that confirm to theoretical dependence both quality and quantitatively within the limits of errors were obtained.

Вступ. Для попередньої компенсації спотворень оптичного хвильового фронту були розроблені різноманітні пристрої та методи адаптивної оптики [1, 2]. Спочатку ця технологія використовувалася переважно в астрономії для компенсації ефектів атмосферної турбулентності в зображеннях від великих телескопів і у військових застосуваннях. У процесі офтальмологічних досліджень, ще на початку 1960-х, було запропоновано використовувати активні елементи для виправлення аберації ока, ймовірно незалежно від ідей застосування адаптивної оптики в астрономії. Ще нещодавно використання сегментних дзеркал для корекції астигматизму [3] і спекл-інтерферометрії [4] вважалося достатнім для компенсації аберацій ока людини, але за минулі 10 років статичні виправлення аберацій ока були продемонстровані в різних лабораторіях з використанням як гнучких дзеркал [5], так і рідкокристалічних просторових модуляторів [6].

Достатньо перспективним є застосування голографічних елементів в адаптивних оптичних системах і приладах. Головною перевагою таких елементів є їх простота виготовлення і відповідно точність оскільки ці елементи працюють на пропускання, а не на відбивання, як гнучкі дзеркала. Не винятком є використання платівок у новітніх способах визначення локальних нахилів хвильового фронту в сенсорі Шека-Хартмана з голографічною пам'яттю [7]. До того ж у офтальмологічній практиці є надання можливості вимірювати невеликих змін фази досліджуваного хвильового фронту у широкому діапазоні кутів на фоні нестандартної аберації.

Під терміном нестандартна аберація [8] розуміється деяка суперпозиція стандартних аберацій, яку неможливо чи досить важко і дорого, відтворити за допомогою рефракційних оптичних елементів. Наприклад, при діагностиці у пацієнта виявлені дефекти зору, які неможливо компенсувати рефракційною оптикою, але є необхідність контролю змін зору у часі. У цьому випадку достатньо використати у сенсорі матрицю мікролінз, у голографічній пам'яті якої записаний заданий набір аберацій. Тоді при подальшій діагностиці зору пацієнта легко вимірювати невеликі зміни аберацій у часі.

Метою роботи було теоретичне і експериментальне дослідження можливості генерації форми хвильового фронту за допомогою амплітудних дифракційних елементів та визначення можливої похибки при записі та відновленні хвильового фронту і її мінімізація.

Дифракційний оптичний елемент. В загальному випадку довільна аберація хвильового фронту задається, як суперпозиція стандартних аберацій з деякими ваговими коефіцієнтами [8]:

$$w(\rho) = \sum_{n,m} \alpha_n^m w_n^m(\rho), \quad (1)$$

де ρ – координата на вхідній апертурі, α_n^m – коефіцієнти розкладу в базисі Церніке $w_n^m(\rho)$ [9]. Комплексна амплітуда хвилі з означеними абераціями може бути записана наступним чином:

$$E(\rho) = E_0(\rho) \cdot e^{iw(\rho)}, \quad (2)$$

а комплексна амплітуда інтерференції цієї хвилі з плоскою матиме вигляд:

$$E^D(\rho) = E(\rho) + E_0(\rho) = E_0(\rho) \cdot (e^{iw(\rho)} + 1). \quad (3)$$

На рис. 1 зображено результат моделювання інтерференції плоскої оптичної хвилі з хвилею з визначеною аберацією: бінарні інтерферограми коми (а) та трилисника (б), напівтонова інтерферограма астигматизму (в). Слід зауважити, що при створенні дифракційних оптичних елементів необхідно розділити у просторі плоский та відновлений з заданими абераціями хвильовий фронт. У цьому випадку результат їх інтерференції може бути записаний у наступному вигляді:

$$E^*(\rho) = E(\rho) + E_0(\rho) e^{\frac{i2\pi}{\lambda} x \sin \phi} = E_0(\rho) \cdot \left(e^{iw(\rho)} + e^{\frac{i2\pi}{\lambda} x \sin \phi} \right). \quad (4)$$

де вважається що кут між віссю ОХ та хвильовим вектором падаючої хвилі з абераціями – нульовий, а кут між віссю ОУ та хвильовим вектором плоскої хвилі – ϕ . Результат інтерференції плоскої хвилі і хвилі з абераціями показано на рис. 2.

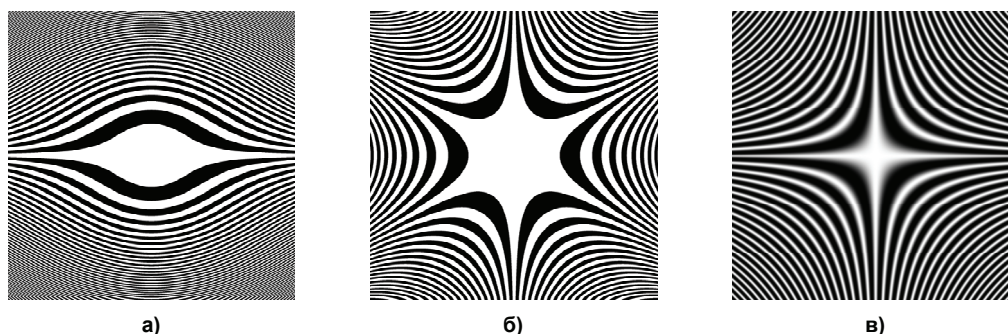


Рис. 1. Приклад бінарних інтерферограм коми (а) і трилисника (б) та напівтонової інтерферограми астигматизму (в)

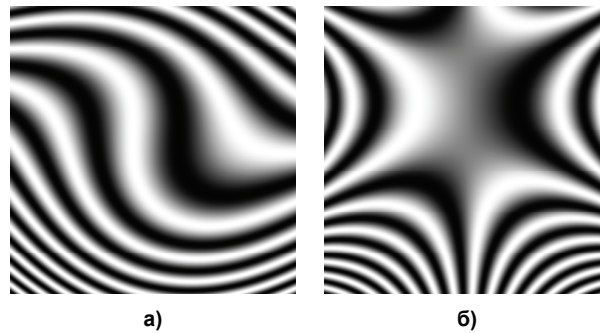


Рис. 2. Результат інтерференції плоскої хвилі (5° до нормалі) і хвилі з суперпозицією аберацій: дефокусування: $\alpha_0^2 = 0,5$ та кома: $\alpha_3^3 = 0,5$ (а), астигматизм: $\alpha_2^2 = 0,5$ і трилисник: $\alpha_1^3 = 0,5$ (б)

Таким чином, результати моделювання показали можливість створення дифракційних оптичних елементів з заданими абераціями будь якого порядку.

Похибка запису–відновлення хвильового фронту. Досить простим методом запису дифракційної решітки є нанесення інтерференційної картини хвильових фронтів методом фотографування. Для цього змодельований хвильовий фронт із відповідною суперпозицією аберацій за допомогою фотооб'єктива з відповідним зменшенням наносяться на голографічну платівку.

Дослідження виготовленої амплитудної голографічної платівки проходило на експериментальній установці з сенсором Шека–Гартмана [10]. Схема проведення дослідження наведена на рис. 3.

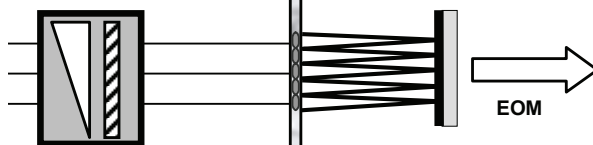


Рис. 3. Спрощена схема експериментальної установки датчика хвильового фронту Шека–Гартмана

На платівку, через клин, нормально падає плоска хвиля. Після проходження вимірюються локальні нахили хвильового фронту в межах апертур мікролінз сенсора. На рис. 4 показано зображення, що виникає у фокальній площині сенсора Шека–Гартмана.

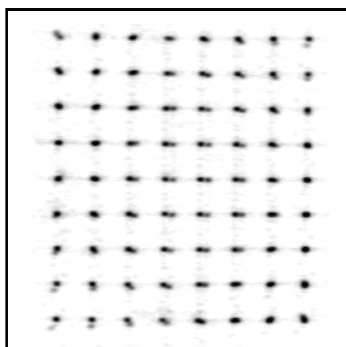


Рис. 4. Система зміщених точок у фокальній площині сенсора Шека–Хартмана

Отримане зображення містить аберацію штучно накладену за допомогою платівки. Доказом цього слугує реконструйований хвильовий фронт (рис. 5).

Отримані дані з зображень систем сфокусованих точок були систематизовані, а по їх зміщенню було відновлено хвильовий фронт. В результаті були визначені значення коефіцієнтів аберацій, що роблять свій внесок у викривлення хвильового фронту, до третього порядку.

Для визначення похибки проводились дослідження відновлення хвильового фронту для хвилі з різними

абераціями відносно еталонного. Отримані значення наведені у таблиці. Значення апертури дифракційного елемента складає 3,2 мм.

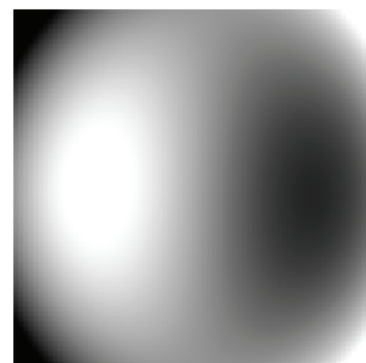


Рис. 5. Реконструйований хвильовий фронт для коми

Таблиця. Результати відновлених коефіцієнтів Церніке для виготовлених дифракційних оптичних елементів

Експериментальні значення коефіцієнтів	Номер коеф.	Значення	Похибка
0,055861575	α_1^1	$\alpha_2^2 = 5$	2.1%
0,0618274336	α_0^2		
4,894761924	α_2^2		
0,055861575	α_1^3		
0,0257206006	α_3^3		
0,05649066496	α_1^1	$\alpha_3^3 = 5$	3.6%
0,01148223767	α_0^2		
0,01564223847	α_2^2		
0,01987447756	α_1^3		
5,182918682	α_3^3		
0,01004421564	α_1^1	$\alpha_1^3 = 5$	2.7%
0,0158984829	α_0^2		
0,0134532487	α_2^2		
5,138930925	α_1^3		
0,0613206428	α_3^3		

Як видно з таблиці похибка не перевищувала 3,6 %. Розбіжності в значеннях обумовлені похибкою, що виникає за рахунок не досконалого процесу виготовлення самої голографічної платівки (можливе потрап-

лення пилинок, що при таких мікроскопічних параметрах оптичного елементу має чималий вплив). Проте така похибка надалі може бути мінімізована шляхом вдосконалення процесу запису амплітудного дифракційного елемента.

Надалі такі платівки можуть бути використані для погашення аберацій в оптичних системах. Для цього, знаючи первинну аберацію, на платівку записується хвильовий фронт з "оберненою" аберацією. В результаті такі аберації мають компенсувати одна одну.

Висновки Результати комп'ютерного експерименту показали можливість створення дифракційних оптичних елементів з заданими абераціями будь-якого порядку. Теоретично розраховано та записано інтерферограми хвильових фронтів з абераціями "астигматизм", "кома", "трилисник". Експериментально виміряні спотворені хвильові fronti і показано, що похибка відновлення не перевищує 3,6 %. Показано можливість використання амплітудних дифракційних елементів для компенсації аберацій оптичних систем.

УДК 535.3; 535.37

Автор висловлює вдячність В.П. Даньку за консультації та допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

1. Воронцов М. А., Шмальгаузен В. И. Принципы адаптивной оптики // М.: Наука, 1985.
2. Hardy J. W. Adaptive optics for astronomical telescopes // New York: Oxford University Press, 1998.
3. Molebny V.V., Kurashov V.N., Podanchuk D.V., Kovalenko A.V., Pallikaris I.G., Naoumidis L.P. Aberration mapping for sight correction // Proc. SPIE. – 1998. – 3246. – P. 238–247.
4. Goncharov A.S., Larichev A.V. Speckle Structure of a Light Field Scattered by Human Eye Retina // Laser Physics. – 2007. – 17(9). – P. 1157–1165.
5. Alloin D. M., Mariotti J.-M., eds. Adaptive Optics for Astronomy // Cambridge: Cambridge University press, 2004.
6. Molebny V.V., Pallikaris I.G., Naoumidis L.P., Chyzh I. H., Molebny S. V., Sokurenko V. M. Retina ray-tracing technique for eye-refraction mapping // Proc SPIE. – 1997. – 2971. – P. 175–183.
7. Son J.-Y., Podanchuk D., Dan'ko V., Kwak K.-D. Shack-Hartmann wave-front sensor with holographic memory // Opt. Eng. – 2003. – 42 (11). – P. 3389–3398.
8. Борн М., Вольф Э. Основы оптики // М.: Наука, 1970.
9. Diaz J. A., Fernandez-Dorado J., Pizarro C., Arasa J. Zernike Coefficients for Concentric, Circular, Scaled Pupils: An Equivalent Expression // Journal of Modern Optics. – 2009. – 56 (1). – P. 149–155.
10. Поданчук Д.В., Данько В.П., Кисіль О.В., Коваленко А.В., Котов М.М. Сенсор хвильового фронту для метрологічних застосувань // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки. – 2001. – № 3. – P. 148–156.

Надійшла до редколегії 22.11.12

В. Дегода, д-р. фіз.-мат. наук, пров. наук. співроб.,
Г. Весна, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.,
А. Софієнко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

КІНЕТИКА РЕНТГЕНОПРОВІДНОСТІ ІДЕАЛЬНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Аналіз експериментальних досліджень рентгенопровідності показав, що застосовувати класичну кінетичну теорію фотопровідності для кінетики рентгенопровідності практично неможливо. Тому запропонована логічна схема для розробки кінетичної теорії рентгенопровідності напівпровідників і діелектриків. Початковим етапом є розробка теорії рентгенопровідності ідеальних напівпровідників в яких відсутні центри локалізації і рекомбінації для вільних згенерованих опромінюванням електронів і дірок. Одержані закономірності для просторових розподілів концентрацій вільних носіїв дозволяють встановити вольт-амперні та люкс-амперні характеристики з урахуванням рекомбінації вільних електронів з дірками.

The experimental analysis of X-Ray conductivity shows that the classical kinetic theory of photoconductivity of X-Ray conductivity kinetic is not applicable. Thus the suggested logical framework of X-Ray conductivity semiconductors and dielectrics. The first stage of the development of X-Ray conductivity theory of ideal semiconductors where centers of localization and recombination for free electrons and holes generated by irradiation are not present. Received conformity for spatial distribution of free carrier concentrations allow to make generated by irradiation electrons characteristics taking into account the recombination of free electrons with holes.

Вступ. В останні десятиліття спостерігається чітка тенденція до більш широкого застосування напівпровідникових детекторів у порівнянні з іншими типами детекторів іонізуючого випромінювання. Це обумовлено в першу чергу тим, що в напівпровідникових детекторах відбувається пряма трансформація енергії іонізуючого випромінювання в електричний струм. Але, для цілеспрямованого створення нових напівпровідникових детекторів необхідна кінетична теорія рентгенопровідності (РП) напівпровідників та діелектриків. З іншого боку така загальна теорія необхідна для пояснення багатьох отриманих експериментальних результатів рентгенопровідності різних матеріалів. В рамках класичної кінетичної теорії фотопровідності [3, 10, 13, 14, 19] неможливо пояснити такі експериментальні результати, як нелінійні вольт-амперні та люкс-амперні характеристики РП [5], релаксацийні явища РП, вплив зовнішнього електричного поля на рентгенолюмінесценції, аномальна РП [7]. Це і обумовлює необхідність створення кінетичної теорії рентгенопровідності напівпровідників та діелектриків.

Для створення загальної кінетичної теорії рентгенопровідності широкозонних напівпровідників і діелектриків необхідно перейти до наступного етапу – від імпульсу струму, який виникає при поглинанні одного рентгеновського кванта [4, 18], до визначення загального струму рентгенопровідності, який створюється потоком

рентгеновського випромінювання. При збудженні матеріалів потоком рентгеновських квантів ($>10^6$ квантів/см²с), а саме це відбувається при експериментальних дослідженнях рентгенопровідності (РП), рентгенолюмінесценції (РЛ), термостимульованих люмінесценції та провідності (ТСП, ТСП), фосфоресценції (Ф) та релаксації струму (РС), згенеровані носії заряду обох знаків перебуваючи у вільному та локалізованому станах створюють додаткове електричне поле, яке впливає на концентрації локалізованих носіїв на різних пастках, що змінює час життя носіїв у зонах. В результаті повинні змінюватись амплітуда та форма кожного імпульсу струму. Загальний струм РП, згідно теореми Рамо-Шоклі, визначається як сума імпульсів струму. В реальних напівпровідниках завжди присутні мілкі і глибокі пастки та центри рекомбінації для вільних носіїв заряду, а тому необхідно визначити їх вплив на струм РП. Також необхідно враховувати макроскопічну неоднорідність збудження, яка обумовлена поглинанням в зразку рентгеновського випромінювання. В широкозонних напівпровідниках спостерігаються нелінійні вольт-амперні характеристики РП [5] при омичних електричних контактах, що напевно обумовлено впливом додаткового електричного поля, яке створюють згенеровані вільні та локалізовані носії заряду обох знаків. Тому необхідно визначити кінетику просторового розподілу вільних

та локалізованих носіїв на пастках і центрах рекомбінації при рентгенівському збудженні напівпровідників та діелектриків. Кінетична теорія РП повинна давати опис для спектрометричних та інтегральних характеристик напівпровідника, який використовується в якості детектора. Спектрометричні властивості визначають амплітуду та форму імпульсів струму, їх зміни в процесі рентгенівського опромінення та вплив інтенсивності збудження, вплив енергії рентгенівських квантів, місця їх поглинання в детекторі, величини прикладеного електричного поля. До інтегральних будемо відносити загальні макроскопічні характеристики напівпровідникового детектора – вольт-амперні (ВАХ) та люкс-амперні (ЛАХ) характеристики РП, а також їх залежності від параметрів матеріалу, енергії та інтенсивності рентгенівського опромінення, величини прикладеної напруги до електродів детектора. При побудові кінетичної теорії РП використовуємо параметри, поняття та відомі процеси з теорії фотопровідності [2, 3, 13, 14, 16, 19]. Але, створення загальної кінетичної теорії рентгенопровідності реальних напівпровідників і діелектриків доволі складне завдання, яке потребує розв'язання складної системи кінетичних рівнянь. Це завдання можна суттєво спростити, якщо розбити його на три послідовні етапи: 1) спочатку розглянути ідеальний напівпровідник в якому відсутні пастки і центри рекомбінації; потім 2) розглянути напівпровідник з мілкими пастками; а тільки після цього переходити до 3) реального напівпровідника у якому присутні глибокі пастки та центри рекомбінації для вільних електронів і дірок.

1. Модель матеріалу та геометрія реєстрації рентгенівського випромінювання. Для визначення інтегральних характеристик РП необхідно знайти макроскопічні просторові розподіли концентрацій вільних електронів (N^-), вільних дірок (N^+) та напруженості електричного поля ($\vec{E}$). Ці просторові розподіли в напівпровіднику при опроміненні його потоком рентгенівських квантів можна одержати розв'язуючи узагальнену систему кінетичних рівнянь [6], де кожне рівняння системи описує просторові концентрації носіїв для кожного можливого стану збуджених електронів та дірок:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial N^-}{\partial t} &= G^-(x, y, z, t) + \nabla(D^- \nabla N^-) + \nabla(\mu^- \vec{E} N^-) + \\ &+ \sum_i w_i n_i - \sum_i \sigma_i u^- (v_i - n_i) N^- - \sum_p \sigma_p^- u^- n_p N^- - r_0 N^- N^+ \\ \frac{\partial N^+}{\partial t} &= G^+(x, y, z, t) + \nabla(D^+ \nabla N^+) - \nabla(\mu^+ \vec{E} N^+) + \\ &+ \sum_p w_p n_p - \sum_i \sigma_i^+ u^+ n_i N^+ - \sum_p \sigma_0 u^+ (v_p - n_p) N^+ - r_0 N^- N^+ \\ \frac{\partial n_p}{\partial t} &= k_p (v_p - n_p) I_0(x, y, z, t) + \\ &+ \sigma_0 u^+ (v_p - n_p) N^+ - w_p n_p - \sigma_p^- u^- n_p N^- \\ &\dots \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} &= \sigma_i u^- (v_i - n_i) N^- - k_i n_i I_0(x, y, z, t) - w_i n_i - \sigma_i^+ u^+ n_i N^+ \\ &\dots \\ \int_V (N^- + \sum_i n_i) dV &= \int_V (N^+ + \sum_p n_p) dV \\ \nabla \vec{E} &= \frac{e}{\epsilon_0} \left(N^+ + \sum_p n_p - N^- - \sum_i n_i \right) \end{aligned} \right. \quad (1)$$

де: D^- , D^+ – коефіцієнти дифузії вільних електронів і дірок; u^- , u^+ – теплові швидкості вільних нерівноваж-

них носіїв в зонах; n_p , n_i – концентрації перезаряджених центрів свічення та пасток; a , v_i – їх концентрації; w_i – імовірності термічної делокалізації; σ_i – перерізи взаємодії вільних носіїв з локальними центрами; $G^\pm$ – інтенсивності генерації вільних носіїв заряду. Останній член з коефіцієнтом r_0 в перших двох рівняннях для вільних носіїв враховує пряму рекомбінацію вільних електронів і дірок (цей доданок, як правило, буде малою величиною в порівнянні з іншими членами [2, 3, 16]). Тому, в першому наближенні імовірністю прямої рекомбінації вільних електронів з вільними дірками можна нехтувати. Оскільки маємо систему диференціальних рівнянь в часткових похідних, то необхідні початкові та граничні умови. За початкові умови в кінетиці люмінесценції і провідності звичайно приймають не збуджений стан кристала, коли усі початкові концентрації збуджених і перезаряджених центрів та пасток дорівнюють нулю. А граничні умовами визначаються геометрією та процесами в області контакту метал-напівпровідник.

Отримати аналітичні розв'язки узагальненої системи кінетичних рівнянь для РП напівпровідників та діелектриків неможливо, також нереально одержати розв'язки числовими методами оскільки необхідно знати усі параметри локальних центрів. Тому необхідно спочатку максимально спростити модель матеріалу для одержання розв'язку просторових розподілів носіїв, а потім поступово ускладнювати модель вводячи різні типи локальних центрів. Логічно спектрометричні та інтегральні характеристики спочатку отримати для ідеального напівпровідника, тобто такого, в якому відсутні будь-які центри локалізації та рекомбінації для електронів та дірок, а також відсутня власна темнова провідність. Потім в модель напівпровідника ввести мілкі пастки для вільних носіїв заряду, визначити зміни для просторових розподілів вільних електронів і дірок та одержати інтегральні характеристики такого напівпровідникового детектора. І тільки після цього ускладнювати модель глибокими пастками та центрами рекомбінації для визначення характеристик. Одержані для кінцевої моделі результати вже коректно порівнювати з результатами експериментальних досліджень.

По-перше, для визначення характеристик РП необхідно вибрати геометрію реєстрації рентгенівського випромінювання напівпровідниковим кристалом з електродними. Скористаємося геометрією, що зображена рис. 1 і яка дозволяє максимально спростити математичні розрахунки. При такій геометрії напрямок падаючого потоку рентгенівських квантів є паралельним площині електродів та перпендикулярний до напрямку прикладеного електричного поля ($\vec{E}_0$). Електричне поле будемо вважати однорідним по об'єму кристала ($E_0 = U_0 / d$). Нехай F_0 – потік збуджуючих квантів (квант/(см²·с)), що падає на площину кристалу ОХЗ вздовж осі ОУ. Розглядаємо "м'яке" рентгенівське збуджуюче випромінювання, а тому домінуючим актом взаємодії буде його фотопоглинання напівпровідниковим матеріалом і буде відсутня радіаційна генерація нових дефектів у матеріалі.

В залежності від величини коефіцієнта поглинання рентгенівського випромінювання (κ_X , см⁻¹) в кристалі створиться певний розподіл по кількості актів поглинання квантів по товщині зразка. На глибині y в шарі dy в одиничній площі перерізу ОХЗ за одиницю часу поглинається наступна кількість квантів:

$$dF(y) = F_0 \cdot \kappa_X \cdot e^{-\kappa_X \cdot y} \cdot dy. \quad (2)$$

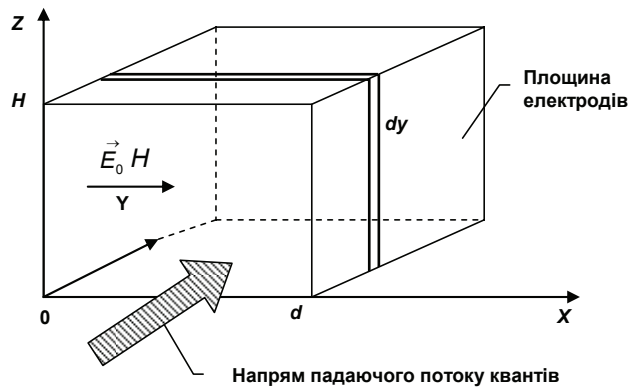


Рис. 1. Геометрія реєстрації рентгенівського випромінювання напівпровідниковим детектором

При поглинанні один рентгенівський квант створить в середньому $h\nu_x/3E_g$ електронно-діркових пар, де $h\nu_x$ – енергія рентгенівського кванта, E_g – ширина забороненої зони матеріалу. Відразу після генерації частина електронів та дірок може прорекомбінувати між собою на центрах рекомбінації (свічення), тому їх кількість на стадії дрейфу може відрізнитися в $\eta \leq 1$ разів. Динаміка генерації концентрації носіїв N_G ($\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) на глибині $[y; y + dy]$ буде визначатися:

$$N_G(y, t) = F_0(t) \cdot \eta \cdot \frac{h\nu_x}{3E_g} \cdot \kappa_x \cdot e^{-\kappa_x \cdot y}, \quad (3)$$

яка при потужностях падаючого збуджуючого випромінювання $\sim 50 \text{ мВт/см}^2$ може досягати значень $10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Загальна кількість електронно-діркових пар, яка генерується у зразку за одиницю часу ($N_{GG}, \text{с}^{-1}$), буде визначатися

$$N_{GG} = F_0 \eta \frac{h\nu_x}{3E_g} (1 - e^{-\kappa_x Y_0}) Hd \quad (4)$$

Принципово важливим є вибір товщини шару $[y; y + dy]$. Генерація вільних носіїв при поглинанні одного рентгенівського кванта відбувається в дуже малому об'ємі ($\varnothing < 1 \text{ мкм}$), що зумовлює мікронеоднорідність рентгенівського збудження. При дрейфі до електродів ця локальна область за рахунок дифузійного руху вільних носіїв поступово розширюється. Якщо товщину шару вибрати трохи більшою за дифузійне розширення за максимальний час дрейфу $dy \geq \max(\mu^\pm E_0 T_{dr}^\pm)$ ($\mu^\pm$ – рухливість, а $T_{dr}^\pm$ – час дрейфу електронів і дірок до електричних контактів, відповідно), то в кожному шарі за час дрейфу не буде змінюватись середня кількість вільних носіїв заряду. Це дозволяє перейти до макроскопічних концентрацій носіїв і не враховувати мікронеоднорідність рентгенівського збудження для визначення їх просторових розподілів. Макронеоднорідність, яка визначається співвідношенням (2), показує наскільки відрізняються концентрації носіїв для різних шарів. Фактично, можна розглядати два випадки, коли усі носії генеруються в одному приповерхневому шарі ($dy > 1/\kappa_x$) або різниця між концентраціями згенерованих носіїв сусідніх шарів незначна ($dy < 1/\kappa_x$) та одержати відповідні розв'язки. Слід пам'ятати, що час максимального дрейфу визначається не тільки рухливістю носіїв, а й величиною прикладеного поля та відстанню між електричними контактами d . Збудження

рентгенівськими квантами відповідає випадку $dy < \kappa_x^{-1}$ при напруженостях полів $E_0 > 100 \text{ В/см}$.

Таким чином, для визначення просторових розподілів вільних електронів і дірок будемо розглядати тільки дрейфовий рух носіїв до електродів, оскільки їх дифузійний рух не змінює середні концентрації в кожному шарі dy .

По-друге, необхідно визначитись з характеристиками електричних контактів метал – напівпровідник. Контактні явища метал – напівпровідник вивчаються вже давно [9, 11, 12, 15, 19, 20] і дають методи вивчення просторових розподілів об'ємних зарядів на границі. Просторові розподіли концентрацій зарядів з глибиною суттєво залежать не тільки від різниці робіт виходу металу і напівпровідника, а й від наявності тонких діелектричних бар'єрів між металом і напівпровідником та темноті провідності самого напівпровідника. Тому, для кінетичної теорії РП будемо застосовувати такі наближення: темнова провідність напівпровідника значно менша (на порядки) від його РП, навіть при низькому рівні збудження, і її будемо нехтувати; контакт метал – напівпровідник є омичним і концентрації вільних електронів на рівні зони провідності напівпровідника практично дорівнюють нулю (набагато менші за концентрації вільних носіїв в напівпровіднику при рентгенівському збудженні). Це означає, що для усіх моделей напівпровідника концентрації вільних носіїв заряду за межами напівпровідника близькі до нуля. Така модель дозволяє максимально зменшити вплив приконтактних явищ на кінетику рентгенопровідності широкозонних напівпровідників і діелектриків.

2. Ідеальний напівпровідник при низькому рівні збудження. Ідеальним напівпровідником будемо вважати такий, в якому відсутні будь-які локальні центри. Для визначення спектрометричних та інтегральних характеристик РП необхідно визначити просторові розподіли концентрацій вільних електронів (N^-), дірок (N^+) та величини створеного ними додаткового електричного поля. Для такої моделі згенеровані вільні носії заряду не можуть рекомбінувати на локальних центрах, а імовірність прямої рекомбінації вільного електрона з вільною діркою надзвичайно мала [3, 16], а тому вони будуть знаходитись в напівпровіднику весь час дрейфу. Така модель втрачає сенс при відсутності зовнішнього електричного поля, оскільки, в такому випадку маємо процес генерації вільних носіїв заряду і відсутній процес їх рекомбінації, а концентрації вільних носіїв заряду можуть досягати не фізично великих значень при постійному збудженні. В той же час, наявність фіксованої різниці потенціалів між електричними контактами (навіть при $U_0 = 0$) означає введення можливості рекомбінації електронів і дірок на електричних контактах, а зменшення концентрації носіїв у зразку відбувається лише за рахунок їх дифузії до електричних контактів. Тому надалі розглядаємо саме цей випадок для наведеної на рис.1 геометрії.

Система кінетичних рівнянь (1) для ідеального напівпровідника спрощується до двох рівнянь для вільних електронів і дірок та рівняння Пуассона:

$$\begin{cases} \frac{\partial N^-}{\partial t} = N_G + D^- \cdot \Delta N^- + \mu^- \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \cdot N^-) \\ \frac{\partial N^+}{\partial t} = N_G + D^+ \cdot \Delta N^+ - \mu^+ \cdot \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \cdot N^+) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{e(N^+ - N^-)}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \end{cases} \quad (5)$$

В загальному випадку маємо для усіх залежностей три просторові координати та залежність від часу. Вибір

геометрії, відповідно до рис. 1, дозволяє суттєво спростити розв'язок, якщо товщину шару $[y_0; y_0 + dy]$ вибрати більшою за дифузійне зміщення носіїв за час дрейфу до електродів, що дозволяє знехтувати градієнтами концентрації носіїв по товщині (тобто вважаємо, що $\frac{\partial}{\partial y} \approx 0$ та

$\frac{\partial}{\partial z} \approx 0$ для усіх концентрацій цього шару). В цьому випадку переходимо до однієї (x) просторової координати і система кінетичних рівнянь набуває вигляду:

$$\begin{cases} \frac{\partial N^-}{\partial t} = N_G + D^- \cdot \frac{\partial^2 N^-}{\partial x^2} + \mu^- \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^-) \\ \frac{\partial N^+}{\partial t} = N_G + D^+ \cdot \frac{\partial^2 N^+}{\partial x^2} - \mu^+ \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^+) \\ \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e(N^+ - N^-)}{\epsilon \epsilon_0} \end{cases} \quad (6)$$

Вважаємо, що $N_G(y)$ по товщині зразка буде визначатися експоненційною залежністю і в кожному шарі dy кількість вільних носіїв визначається темпом їх генерації в одиницю часу та дифузійно-дрейфовим рухом до електродів. Стаціонарний стан встановлюється за час порядку $\max(T_{dr}^\pm) = T_0^\pm$ і тому немає сенсу розглядати зміни концентрацій носіїв з часом для ідеального напівпровідника.

Спочатку будемо розглядати **низький** рівень збудження, при якому можна знехтувати додаткове електричне поле, яке створюють вільні носії заряду (кількісна оцінка N_G та N_{G0} для низького та високого рівнів збудження буде проведена в наступному розділі). Це дозволяє замінити $\frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^\pm)$ на $E_0 \cdot \frac{\partial N^\pm}{\partial x}$ та $\frac{\partial E}{\partial x} = 0$ (не використовується рівняння Пуассона). Розв'язки системи кінетичних рівнянь (6) для стаціонарного стану при $E_0 = 0$ та граничних умовах $N^\pm(x=0) = N^\pm(x=d) = 0$ будуть:

$$N^\pm(x) = \frac{N_G(d-x)x}{2D^\pm} \quad (7)$$

Ці концентрації вільних електронів і дірок обумовлені дифузією згенерованих вільних носіїв заряду в матеріалі ідеального напівпровідника і їх рекомбінацією на електричних контактах. Звичайно, результуюча густина струму провідності кожного шару буде $j(y) = 0$.

Якщо розглядати зразок ідеального напівпровідника як одне ціле, тобто не розділяти його на шари, то загальне рівняння дифузії вільних носіїв заряду при збудженні потоком рентгенівських квантів згідно (6) буде:

$$D^\pm \frac{\partial^2 N^\pm(x,y)}{\partial x^2} + D^\pm \frac{\partial^2 N^\pm(x,y)}{\partial y^2} = -N_G(y) \quad (8)$$

Будемо шукати розв'язок цього рівняння з урахуванням граничних умов: $N^\pm(x=0,y) = N^\pm(x=d,y) = 0$, що відповідає рекомбінації носіїв заряду на електродах кристалу (замкнений зовнішній електричний контур). Врахуємо, що $N_G(y) = N_{G0} \exp(-\kappa_x y)$ згідно до (3), а розв'язок будемо шукати у вигляді добутку функцій: $N^\pm(x,y) = F(x) \cdot \exp(-\kappa_x y)$. Тоді рівняння (8) змінюється наступним чином:

$$D^\pm \exp(-\kappa_x y) \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \kappa_x^2 D^\pm \exp(-\kappa_x y) F = -N_{G0} \exp(-\kappa_x y)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \kappa_x^2 F = -\frac{N_{G0}}{D^\pm} \quad (9)$$

Розв'язок рівняння (9) шукаємо у вигляді: $F(x) = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2$. Підстановкою в (9) та використовуючи вказані граничні умови знаходимо:

$$a_1 = -\frac{2a_3 + \frac{N_{G0}}{D^\pm}}{\kappa_x^2}; \quad a_2 = \frac{N_{G0}d}{2D^\pm}; \quad a_3 = -\frac{N_{G0}}{2D^\pm}.$$

Остаточно розв'язок рівняння (8) для просторового розподілу концентрації нерівноважних носіїв заряду в кристалі має вигляд:

$$N^\pm(x,y) = \frac{N_{G0} \exp(-\kappa_x y)}{2D^\pm} (x-d)x, \quad (10)$$

який співпадає з (7) при заміні $N_G = N_{G0} \exp(-\kappa_x y)$. Це означає, що надалі можна застосовувати обидва підходи: або розділяти зразок напівпровідника на шари по товщині, або розглядати зразок як одне ціле.

При наявності зовнішнього електричного поля E_0 необхідно розв'язувати рівняння для стаціонарного стану:

$$D^\pm \frac{\partial^2 N^\pm}{\partial x^2} = \mp \mu^\pm \cdot E_0 \cdot \frac{\partial N^\pm}{\partial x} - N_G \quad (11)$$

Розв'язок знаходиться послідовним інтегруванням при тих же граничних умовах ($N^\pm(x=0) = N^\pm(x=d) = 0$) і одержуємо просторові розподіли для концентрацій електронів і дірок:

$$\begin{cases} N^-(x, E_0) = \frac{N_G}{\mu^- E_0} \left\{ d \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\mu^- \cdot E_0 \cdot x}{D^-}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\mu^- \cdot E_0 \cdot d}{D^-}\right)} \right] - x \right\} \\ N^+(x, E_0) = \frac{N_G}{\mu^+ E_0} \left\{ x - d \left[\frac{\exp\left(\frac{\mu^+ \cdot E_0 \cdot x}{D^+}\right) - 1}{\exp\left(\frac{\mu^+ \cdot E_0 \cdot d}{D^+}\right) - 1} \right] \right\} \end{cases} \quad (12)$$

Слід зауважити, що виконується граничний перехід цих просторових розподілів до (7) при $E_0 \rightarrow 0$, тобто

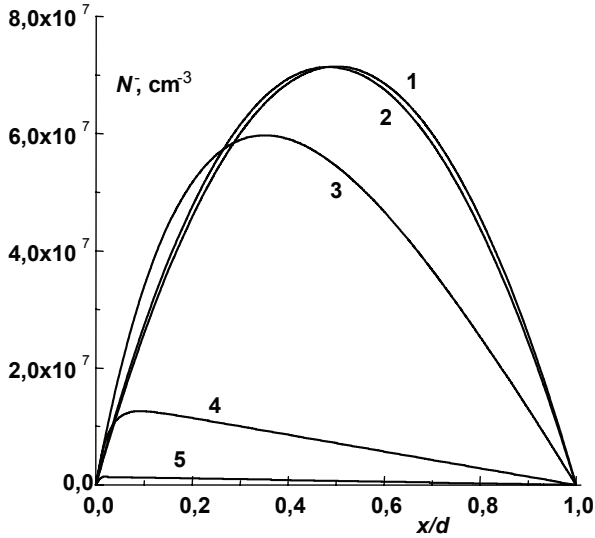
$$\lim_{E_0 \rightarrow 0} N^\pm(x, E_0) = \frac{N_G(d-x)x}{2D^\pm}.$$

Застосовуючи співвідношення Ейнштейна [1, 17] $\left(\frac{\mu^\pm}{D^\pm} = \frac{e}{kT}\right)$ можна спростити

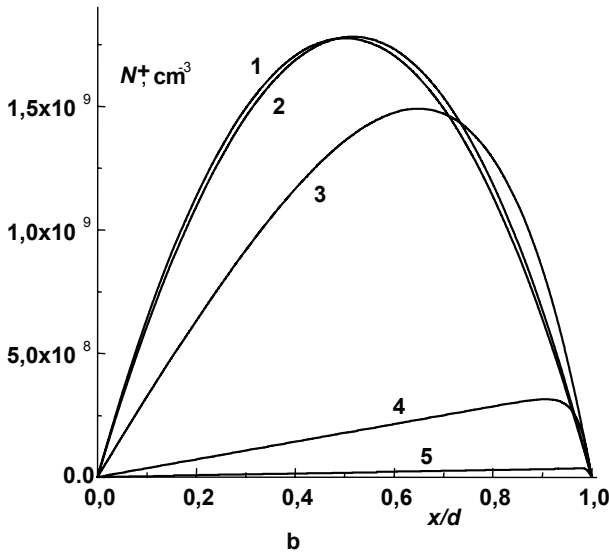
вирази під експонентами: $\frac{\mu^\pm E_0 x}{D^\pm} = \frac{e E_0 x}{kT} = \frac{e U_0}{kT} \cdot \frac{x}{d}$ та побачити, що вони однакові для електронів і дірок та вже при невеликих $U_0 = \frac{kT}{e} \approx mV$ стають значними. На

рис. 2 наведені графіки просторових розподілів вільних носіїв при різних значеннях E_0 . В якості характеристик ідеального напівпровідника використовуються параметри широкозонного напівпровідника ZnSe.

Видно, що вже при напруженостях полів більш як 1 В/см можна нехтувати дифузійним рухом у порівнянні з дрейфовим (при цьому дрейфова швидкість носіїв залишається набагато меншою за теплову швидкість). Неоднакові максимальні значення N^- і N^+ обумовлені неоднаковими значеннями коефіцієнтів дифузії вільних електронів і дірок ($D^- \neq D^+$), що в свою чергу є наслідком неоднакових рухливостей ($\mu^- \neq \mu^+$) та ефективних мас електронів і дірок.



a



b

Рис. 2. Розрахунок просторового розподілу електронів (а) та дірок (б) в ідеальному напівпровіднику при $N_G = 10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $d = 1,0 \text{ см}$ та різних напруженостях зовнішнього електричного поля: 0,0 В/см (1); 0,01 В/см (2); 0,1 В/см (3); 1,0 В/см (4); 10,0 В/см (5)

Логічно буде визначити середньостатистичний час життя вільних електронів (τ_0^-) і дірок (τ_0^+) у зразку із співвідношення

$$N_G d \tau_0^\pm = \int_0^d N^\pm(x) dx \Rightarrow \tau_0^\pm = \frac{\int_0^d N^\pm(x) dx}{N_G d} \quad (13)$$

Для $E_0 = 0$, коли присутній тільки дифузійний рух вільних носіїв, час життя визначається з (7) і дорівнює:

$$\tau_0^\pm = \frac{d^2}{12D^\pm}, \quad (14)$$

і по порядку величини для характерних значень коефіцієнтів дифузії при $d = 1 \text{ см}$ становить десятки мілісекунд. При наявності зовнішнього поля $\tau_0^\pm$ визначається з (12) і має залежність від величини поля:

$$\tau_0^- = \frac{d}{\mu^- E_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu^- E_0 d}{D^-}\right) \right]} - \frac{d}{2\mu^- E_0} - \frac{D^- d}{(\mu^- E_0)^2} \approx \frac{d}{2\mu^- E_0} \left(1 - \frac{2kT}{eU_0} \right) \quad (15)$$

Ця залежність при малих E_0 ($eU_0 < kT$) переходить в (13), якщо розкласти експоненту в ряд, а при великих E_0 ($eU_0 \gg kT$) в

$$\tau_0^\pm = \frac{d^2}{2\mu^\pm U_0} \quad (16)$$

В загальному випадку будемо користуватися залежністю:

$$(\tau_0^\pm)^{-1} = \frac{2}{d^2} (6D^\pm + \mu^\pm U_0) \quad (17)$$

Важливим є те, що час життя вільного носія у зразку обернено пропорційний до E_0 і фактично визначається часом дрейфу носія до електричного контакту.

При $E_0 = 0$ половина згенерованих за одиницю часу електронів і дірок досягнуть контакту при $x = 0$, а друга половина – контакту при $x = d$. Це означає, що $\frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=d}$ та $\frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=d}$, а тому результуючий струм буде дорівнювати нулю. Поява електричного поля буде змінювати симетрію розподілу носіїв, які досягають контактів на протилежних гранях зразка. Очевидно, що максимальна густина струму кожного по

товщині шару буде становити $j_{\max}^- = j_{\max}^+ = \frac{eN_G d}{2}$ (враховуючи, що середній шлях вільного носія це половина відстані між електричними контактами) і досягається при таких полях, коли дифузійними втратами струму можна знехтувати. Для j^+ дифузійні втрати будуть відбуватися на додатному електроді ($x = 0$) і становлять по величині

$eD^+ \frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=0}$, а для j^- – дифузією електронів на від'ємний

контакт ($x = d$) і становлять по величині $eD^- \frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=d}$.

Загальні потоки електронів і дірок визначаються

$$D^- \left(\frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=0} + \frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=d} \right) = N_G d;$$

$$D^+ \left(\frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=0} + \frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=d} \right) = N_G d$$

кількістю згенерованих носіїв за одиницю часу в кожному шарі зразка і не залежать від величини зовнішнього поля.

Загальна густина струму визначається

$$\begin{aligned} j^- &= e\mu^- N^- E + eD^- \frac{\partial N^-}{\partial x} \\ j^+ &= e\mu^+ N^+ E - eD^+ \frac{\partial N^+}{\partial x} \end{aligned} \quad (18)$$

$$j = j^- + j^+ = e\mu^+ N^+ E + e\mu^- N^- E - eD^+ \frac{\partial N^+}{\partial x} + eD^- \frac{\partial N^-}{\partial x}$$

Видно, що внесок різних доданків в густину струму буде залежати від координати x , при тому, що загальна густина струму буде залишатися постійною. Будемо визначати залежність густини струму рентгенопровідності $j(U_0)$ від прикладеної до електродів різниці поте-

нціалів (U_0), тобто ВАХ, як різницю потоків електронів і дірок через контакти, оскільки в цих точках $N^- = N^+ = 0$

$$\begin{aligned} x=0: j &= eD^- \frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=0} - eD^+ \frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=0} = \\ &= eN_G d \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)} - \frac{2kT}{eU_0} \right] \\ x=d: j &= eD^- \frac{\partial N^-}{\partial x} \Big|_{x=d} - eD^+ \frac{\partial N^+}{\partial x} \Big|_{x=d} = \\ &= eN_G d \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)} - \frac{2kT}{eU_0} \right] \end{aligned} \quad (19)$$

Тобто, однакові для обох контактів. Відповідно, загальна густина струму буде

$$j = eN_G d \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)} - \frac{2kT}{eU_0} \right] \quad (20)$$

Зазначимо, що одержана залежність (20) повністю втратила параметри матеріалу і буде однаковою для усіх ідеальних напівпровідників.

Загальний струм РП зразка буде визначатися адитивною сумою струмів усіх шарів, враховуючи що $N_G(y)$ визначається (3), а загальна кількість згенерованих вільних носіїв заряду співвідношенням (4)

$$i_{\text{РП}} = \int_0^{y_0} dy \int_0^{z_0} dz (j^+ + j^-) = eN_{\text{GG}} \left[\frac{1 + \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{eU_0}{kT}\right)} - \frac{2kT}{eU_0} \right] \quad (21)$$

Таким чином, ВАХ ідеального напівпровідника визначається температурою і загальною кількістю згенерованих вільних носіїв заряду. Розраховані ВАХ наведені на рис.3 при різних інтенсивностях збудження і виконанні умови $\kappa_X Y_0 \gg 1$ (збуджуюче рентгенівське випромінювання повністю поглинається у зразку). З одержаного виразу (21) також випливає, що люкс-амперні характеристики (ЛАХ) повинні бути лінійними, оскільки $i_{\text{РП}} \sim N_{\text{GG}} \sim F_0$.

Для початкової лінійної ділянки ВАХ РП можна визначити характерну для ідеального напівпровідника провідність $\sigma_{x0} = \left. \frac{di}{dU_0} \right|_{U_0 \rightarrow 0} \approx \frac{e^2 N_{\text{GG}}}{6kT}$, яка обернено пропорційна

до температури. Оцінки показують, що при $N_{\text{GG}} \approx 10^{10} \text{ c}^{-1}$ струм насичення РП досягає 1,6 нА, а питомий опір ідеального напівпровідника при кімнатній температурі для лінійної ділянки ВАХ становить $\sim 10^8 \text{ ом}\cdot\text{см}$.

Форма імпульсів струму (спектрометрична характеристика) при низькому рівні рентгенівського збудження буде відповідати формі одиничного імпульсу [18]:

$$\begin{aligned} i(t) &= \frac{eE_0}{d} \frac{h\nu_X}{3E_g} \left[\mu^- \left(1 + \exp \left[\frac{\mu^- E_0 t - x_0}{\sqrt{D^+ t/2}} \right] \right)^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + \mu^+ \left(1 + \exp \left[\frac{\mu^+ E_0 t - (d - x_0)}{\sqrt{D^+ t/2}} \right] \right)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (22)$$

якщо час відраховувати з моменту поглинання рентгенівського кванта в зразку з координатою x_0 . При збудженні напівпровідника монохроматичним рентгенівським випромінюванням маємо імпульси струму в зовнішньому колі однакової амплітуди але різної тривалості. При однорідному опроміненні зразка маємо однакову кількість імпульсів різної тривалості $(0, T_{\text{др}})$.

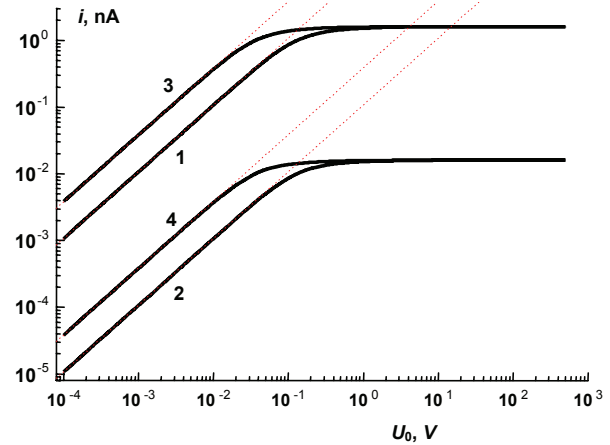


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики ідеального напівпровідника при $N_{\text{GG}} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$ (1, 3) і 10^8 c^{-1} (2, 4) при 295 К (1, 2) і 80 К (3, 4)

Таким чином, в ідеальному напівпровіднику при низькому рівні збудження, коли можна знехтувати додатковим електричним полем вільних носіїв заряду, форми імпульсів струму РП залишаються незмінними у порівнянні з одинарним імпульсом, який виникає в зовнішньому електричному колі при поглинанні одного рентгенівського кванта. А для інтегральних характеристик РП одержали лінійну ЛАХ, а ВАХ має швидке насичення і при $U_0 \geq 10 \text{ В}$ залишається практично незмінною на рівні eN_{GG} . Причому ці інтегральні характеристики не залежать від матеріалу ідеального напівпровідника.

Визначимо концентрації вільних носіїв заряду при яких їх поле E_{eh} стає співмірним із зовнішнім полем E_0 . Загальне електричне поле у зразку буде визначатися адитивною сумою зовнішнього поля та поля згенерованих електронно-діркових пар $(E_0 + E_{\text{eh}})$. Величина поля вільних носіїв заряду визначається інтегруванням рівняння Пуассона:

$$E_{\text{eh}}(x) = \frac{1}{2} \left(\int_0^x \frac{e(N^+ - N^-) dx}{\epsilon \epsilon_0} - \int_x^d \frac{e(N^+ - N^-) dx}{\epsilon \epsilon_0} \right) \quad (23)$$

де в якості стаціонарних просторових розподілів електронів і дірок застосовуємо співвідношення (12). В результаті маємо:

$$\begin{aligned} E_{\text{eh}}(x) &= \frac{eN_G d^2}{2\epsilon \epsilon_0 E_0} \left\{ \left(\frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-} \right) \left[\left(\frac{x}{d} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(\frac{x}{d} - \frac{1}{2} \right) \left[\frac{1}{\mu^+ \left(e^{\frac{eU_0}{kT}} - 1 \right)} - \frac{1}{\mu^- \left(1 - e^{\frac{eU_0}{kT}} \right)} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{\mu^+ \left(\frac{eU_0}{kT} \right)} \left(\frac{e^{\frac{eU_0}{kT}} \frac{x}{d} - 1 \right) - \frac{1}{2}} + \frac{2}{\mu^- \left(\frac{eU_0}{kT} \right)} \left(\frac{1 - e^{\frac{eU_0}{kT}} \frac{x}{d}}{1 - e^{\frac{eU_0}{kT}}} - \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

Розраховані залежності $\frac{E_{\text{eh}}(x)}{E_0}$ наведені на рис. 4а для напівпровідника з параметрами ZnSe в якому рухливо-

сті електронів і дірок відрізняються в 40 разів. Для порівняння на рис.4b наведені залежності для напівпровідника з однаковими рухливостями $\left(\mu^+ = \mu^- = 100 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}\right)$. Слід зазначити, що при $U_0 > 1 \text{ В}$ ($E_0 > 1 \text{ В/см}$) експоненти в (24) стають надзвичайно великими і це співвідношення спрощується до вигляду:

$$\frac{E_{eh}(x)}{E_0} = \frac{eN_G d^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 E_0^2} \left\{ \left(\frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-} \right) \left[\left(\frac{x}{d} \right)^2 - \frac{1}{2} \right] - \frac{2}{\mu^-} \left(\frac{x}{d} - \frac{1}{2} \right) - \frac{kT}{eU_0} \left(\frac{1}{\mu^+} - \frac{1}{\mu^-} \right) \right\} \quad (25)$$

А якщо знехтувати останнім найменшим доданком у фігурних скобках, то такий вираз буде відповідати електричному полю при лінійних розподілах концентрацій $N^+(x)$ і $N^-(x)$:

$$N^+(x) = \frac{N_G}{\mu^+ E_0} \cdot x; \quad N^-(x) = \frac{N_G}{\mu^+ E_0} \cdot (d - x). \quad (26)$$

Ці просторові розподіли є розв'язком системи рівнянь (6), якщо в цих рівняннях знехтувати дифузійним доданком $\left(D^\pm \frac{\partial^2 N^\pm(x)}{\partial x^2} \right) \ll \left| \mu^\pm E_0 \frac{\partial N^\pm(x)}{\partial x} \right|$. Таким чином,

при $E_0 > 1 \frac{\text{В}}{\text{см}}$ приходимо до випадку коли перший множник визначає величину поля, а другий множник – його просторовий розподіл. Для більшості широкозонних напівпровідників виконується умова $\mu^- > \mu^+$ і для $E_{eh}(x)$ можна представити цю залежність у вигляді:

$$\frac{E_{eh}(x)}{E_0} = \frac{eN_G d^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 E_0^2 \mu^+} \left\{ \left(1 + \frac{\mu^+}{\mu^-} \right) \left(\frac{x}{d} \right)^2 - 2 \cdot \frac{\mu^+}{\mu^-} \left(\frac{x}{d} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu^+}{\mu^-} \right) \right\} \quad (27)$$

Графіки цієї залежності (пунктирні лінії) наведені на рис. 4 і видно, що залежність (24) відрізняється від (27) тільки при малих напруженостях зовнішніх полів.

Найбільше значення поля $E_{eh}(x)$ буде при

$x = d \frac{\mu^+}{\mu^+ + \mu^-}$ і тому на рис. 5 наведені залежності

$\left| E_{eh} \left(x = d \frac{\mu^+}{\mu^+ + \mu^-} \right) \right| / E_0$ при різних значеннях N_G . Для

обох випадків ($\mu^- \gg \mu^+$) та ($\mu^- = \mu^+$) максимальна величина поля буде при різних координатах, але величина поля:

$\max |E_{eh}| \approx \frac{eN_G d^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 E_0 \mu^+}$. Маємо, що при $N_G > 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ не-

обхідно враховувати поле вільних носіїв заряду.

Величина поля вільних носіїв прямо пропорційна до інтенсивності збудження і при потужному рентгенівському опроміненні поле згенерованих носіїв стає співмірним до зовнішнього поля. В цьому випадку просторові розподіли концентрацій електронів і дірок необхідно визначати із усієї системи кінетичних рівнянь (6) і не можна нехтувати рівняннями Пуассона. Критерієм для високого рівня збудження можна запропонувати таку умову:

$$|E_{eh}| \geq \frac{1}{10} E_0 \Rightarrow N_G \geq \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E_0^2 \cdot \min(\mu^+, \mu^-)}{5ed^2} \quad (28)$$

яка дозволяє оцінити рівень рентгенівського збудження напівпровідникового детектора, якщо врахувати просторовий розподіл поглинання (3) рентгенівського випромінювання.

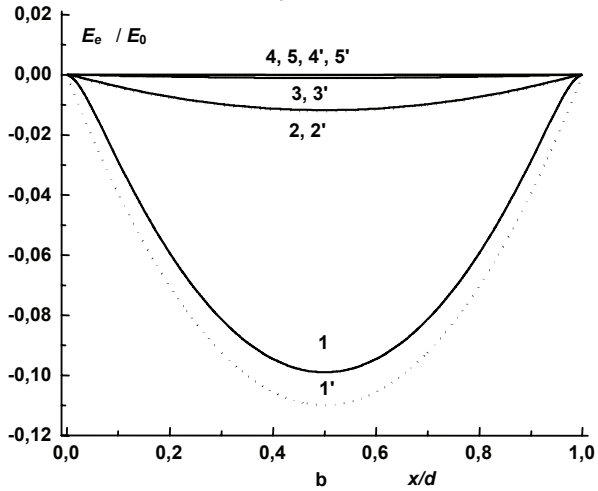
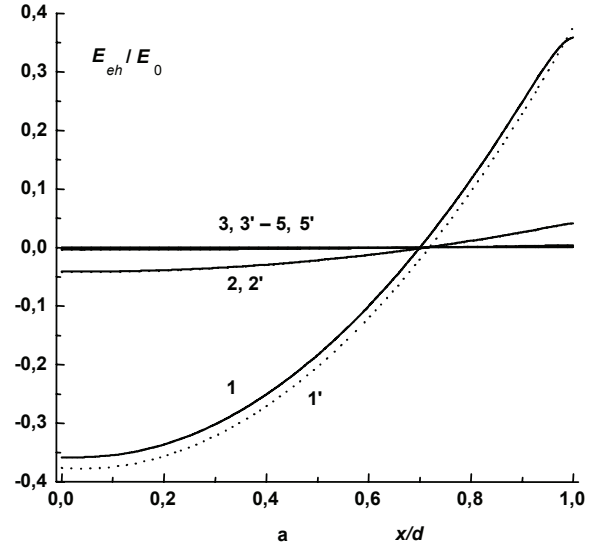


Рис. 4. Залежності $\frac{E_{eh}(x)}{E_0}$ для ідеального ZnSe (a)

та напівпровідника з рухливостями $\mu^- = \mu^+ = 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (b)

при $N_G = 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $d = 1 \text{ см}$ розраховані за (24) – суцільні лінії та (27) – пунктирні лінії при: $U_0 = 1 \text{ В}$ (1,1'); 3 В (2,2'); 10 В (3,3'); 30 В (4,4'); 100 В (5,5')

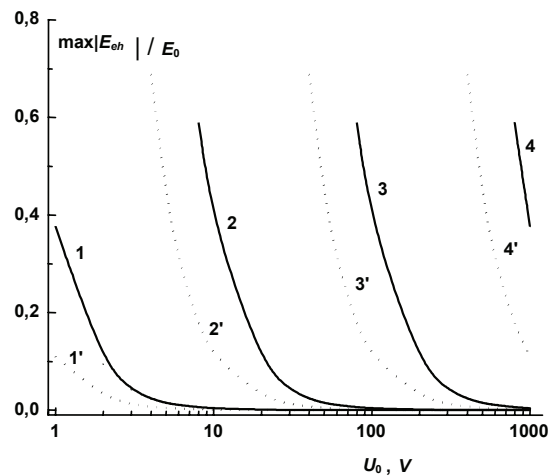


Рис. 5. Залежності $\max |E_{eh}|/E_0$ для ZnSe (суцільні лінії)

та напівпровідника з $\mu^- = \mu^+ = 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

(пунктирні лінії) від прикладеної напруги до контактів U_0

при $d = 1 \text{ см}$ та $N_G = 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (1,1'); $10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (2,2'); $10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (3,3'); $10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (4,4')

3. Вплив кулонівської взаємодії на концентрації вільних носіїв. Основна особливість РП напівпровідника при високому рівні збудження полягає у необхідності враховувати кулонівську взаємодію між вільними електронами та вільними дірками. Вільні носії заряду створюють додаткове електричне поле і самі дифузійно-дрейфово рухаються в цьому самоузгодженому полі. Спочатку розглянемо стаціонарний випадок, коли відсутнє зовнішнє електричне поле ($E_0 = 0$) та будемо вважати просторові розподіли $N^-(x)$ і $N^+(x)$ з урахуванням поля вільних носіїв заряду $E_{eh}(x)$, тобто врахуємо кулонівську взаємодію вільних електронів і дірок. Очевидно, що $E_{eh} = 0$ при будь-яких рівнях збудження, якщо $\mu^- = \mu^+$ (відповідно $D^- = D^+$). Електричне поле вільних носіїв буде створюватись тільки за рахунок різних концентрацій носіїв протилежних знаків, тобто за рахунок різних коефіцієнтів їх дифузійного руху відповідно до (6). Якщо ефективна маса вільних дірок більша за ефективну масу електронів, то і рухатись вони при термодинамічній рівновазі з кристалічною ґраткою будуть повільніше і їх загальна концентрація в напівпровіднику при збудженні буде більшою (рис.2. криві 1). Кулонівська взаємодія між електронами і дірками буде гальмувати рух електронів в напрямку до контактів, а в той же час ця кулонівська взаємодія буде прискорювати рух дірок до контактів. Тобто, внутрішнє поле E_{eh} буде призводити до зменшення концентрації вільних дірок та до збільшення концентрації вільних електронів, і як наслідок – дещо буде зменшуватись величина поля E_{eh} , аж поки настане динамічна рівновага між величиною поля і рівноважними стаціонарними концентраціями вільних носіїв. Ці просторові розподіли концентрацій будуть розв'язками системи (6). Очевидно, що ці рівноважні концентрації електронів і дірок та співвідношення між ними будуть різними при різних інтенсивностях збудження. Легко перевірити, що при $E_0 = 0$ і просторових розподілах (7) поле E_{eh} , згідно (23), буде визначатись кубічним поліномом:

$$E_{eh}(x) = -\frac{eN_G}{4\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \left(\frac{2}{3}x^3 - dx^2 + \frac{d^3}{6} \right) \quad (29)$$

Графік цієї залежності наведено на рис.6 (пунктирна лінія). Можна переконатись, що цей розв'язок разом з (7) не є точним розв'язком системи (6). Спробуємо одержати частковий розв'язок системи (6) вважаючи, що доданки $\mu^- \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E_{eh} \cdot N^-) = C^- = \text{Const}(x) \neq 0$ та $\mu^+ \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E_{eh} \cdot N^+) = C^+ = \text{Const}(x) \neq 0$ як і перші два доданки в кінетичних рівняннях (6). Це дозволяє виразити $N^-(x)$ і $N^+(x)$ через функцію $E_{eh}(x)$:

$$\mu^- \cdot E_{eh} \cdot N^- = C^- x + C_0^- = C^- \left(x - \frac{d}{2} \right)$$

$$\text{та } \mu^+ \cdot E_{eh} \cdot N^+ = C^+ x + C_0^+ = C^+ \left(x - \frac{d}{2} \right),$$

використовуючи симетрію просторових розподілів $N^-(x)$ і $N^+(x)$ відносно $x = \frac{d}{2}$, де $E_{eh} \left(x = \frac{d}{2} \right) = 0$. Маючи співвідношення $N^\pm(x) = \frac{C^\pm}{\mu^\pm E_{eh}(x)} \left(x - \frac{d}{2} \right)$ можна розв'язати рівняння Пуассона і знайти $E_{eh}(x)$:

$$\frac{\partial E_{eh}}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \cdot E_{eh} \left(\frac{C^+}{\mu^+} - \frac{C^-}{\mu^-} \right) \left(x - \frac{d}{2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2E_{eh} dE_{eh} = \frac{2e}{\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{C^+}{\mu^+} - \frac{C^-}{\mu^-} \right) \left(x - \frac{d}{2} \right) dx$$

$$E_{eh}^2 + C_1 = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{C^+}{\mu^+} - \frac{C^-}{\mu^-} \right) \left(x^2 - xd + C_2 \right)$$

При $\mu^- = \mu^+$ величина поля буде дорівнювати нулю, що дає $C_1 = 0$, а константа інтегрування $C_2 = \frac{d^2}{4}$ знаходиться з умови $E_{eh} \left(x = \frac{d}{2} \right) = 0$. В результаті маємо:

$$E_{eh}^2 = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{C^+}{\mu^+} - \frac{C^-}{\mu^-} \right) \left(x - \frac{d}{2} \right)^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_{eh} = \pm \sqrt{\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{C^+}{\mu^+} - \frac{C^-}{\mu^-} \right) \left(x - \frac{d}{2} \right)^2} \quad (30)$$

та $N^-(x), N^+(x) = \text{Const}(x)$, що суперечить (7). Таким чином, тривіальний розв'язок (6) втрачає фізичний сенс, тобто третій доданок в кінетичних рівняннях системи (6) не може давати константу.

Можна спробувати одержати наближений розв'язок системи (6) в аналітичному вигляді використовуючи деякі припущення. Логічно вважати, що просторові розподіли електронів і дірок функціонально подібні, а отже і їх різниця буде функціонально подібна до них. Це означає, що $\frac{\partial E_{eh}}{\partial x} \sim N^+(x), N^-(x)$, а отже можна одержати диференціальне рівняння для функції $y(x) = E_{eh}$:

$$\frac{\partial^3 y}{\partial x^3} + ay \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + b \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 + c = 0 \quad (31)$$

Наближений розв'язок цього рівняння має вигляд:

$$y(x) = y(x=0) + [y'(x=0)] \cdot x + \frac{1}{2} [y''(x=0)] \cdot x^2 +$$

$$+ \left[-\frac{a \cdot y(x=0) y''(x=0)}{6} - \frac{b \cdot [y'(x=0)]^2}{6} - \frac{c}{6} \right] \cdot x^3 +$$

$$+ \left[\frac{a^2 y(x=0)^2 y''(x=0)}{24} + \right.$$

$$+ \frac{ay(x=0)b[y'(x=0)]^2}{24} + \frac{ay(x=0)c}{24} -$$

$$- \frac{a \cdot y'(x=0)y''(x=0)}{24} - \frac{by'(x=0)y''(x=0)}{12} \left. \right] \cdot x^4 +$$

$$+ \left[-\frac{a[y''(x=0)]^2}{120} + \frac{ay(x=0)by'(x=0)y''(x=0)}{30} + \right.$$

$$+ \frac{b^2[y'(x=0)]^3}{60} + \frac{by'(x=0)c}{60} - \frac{a^3[y(x=0)]^3 y''(x=0)}{120} -$$

$$- \frac{a^2[y(x=0)]^2 b[y'(x=0)]^2}{120} - \frac{a^2[y(x=0)]^2 c}{120} +$$

$$+ \frac{a^2 y(x=0) y'(x=0) y''(x=0)}{40} + \frac{ab[y'(x=0)]^3}{60} +$$

$$+ \frac{acy'(x=0)}{60} - \frac{b[y''(x=0)]^2}{60} \left. \right] x^5 + O(x^6)$$

де $y(x=0)$, $y'(x=0)$, $y''(x=0)$ – константи, які визначаються з граничних умов, $O(x^6)$ – невелика поправка,

якою можна знехтувати. Мати наближений розв'язок у вигляді полінома п'ятого степеня не дуже зручно. Тому спробуємо знайти наближений розв'язок у вигляді простої аналітичної функції. Зміна концентрацій відносно парабол (7) за рахунок кулонівської взаємодії буде монотонно зростати при збільшенні інтенсивності збудження і цю зміну запишемо у вигляді невеликого доданка до концентрації, причому функціональна залежність цього доданка повинна бути колокоподібна. Також застосуємо малу відмінність між функціями

$\sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \approx 4\left(1 - \frac{x}{d}\right)\frac{x}{d}$ в межах $0 \leq x \leq d$. Це дозволяє

для визначення $E_{eh}(x)$ застосувати наближений вираз:

$$(N^+ - N^-) \approx \frac{N_G d^2}{8} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \quad (32)$$

Для величини поля, яке створюють вільні носії заряду, маємо:

$$E_{eh}(x) = -\frac{e N_G d^3}{8 \pi \epsilon \epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \cdot \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right), \quad (33)$$

Що практично співпадає з (29) і наведена на рис. 6 (суцільна лінія).

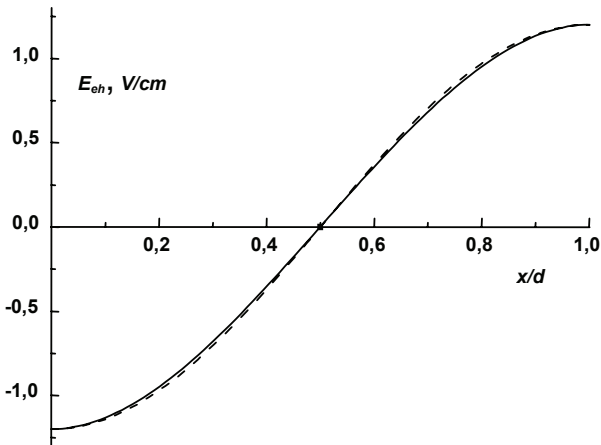


Рис. 6. Просторові розподіли електричного поля вільних носіїв заряду для ZnSe при $N_G = 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ та $d = 1 \text{ см}$, розраховані по (29) – пунктирна лінія та по (33) – суцільна лінія для випадку $U_0 = 0,0 \text{ В}$

Основна відмінність полягає в постійному множнику, який в (29) дорівнює 3, а в (33) – становить π . Для третього доданка кінетичного рівняння також застосуємо функцію концентрації носіїв у вигляді $N^\pm(x) = \frac{N_G d^2}{8 D^\pm} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right)$ і одержуємо для кінетичного рівняння для вільних дірок:

$$\begin{aligned} \mu^+ \frac{\partial}{\partial x} (E_{eh} \cdot N^+) &= \\ &= -\mu^+ \frac{e N_G^2 d^5}{64 \pi \epsilon \epsilon_0 D^+} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \frac{\partial}{\partial x} \left(\sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right) = \\ &= -\frac{\mu^+}{D^+} \frac{e N_G^2 d^4}{64 \pi \epsilon \epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \left(\cos^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) - \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right) \end{aligned} \quad (34)$$

Підставляючи концентрації вільних дірок у вигляді $N^+(x) = A^+(d-x)x + B^+ \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right)$ в кінетичне рівняння для стаціонарного стану

$$\begin{aligned} 0 &= N_G + D^+ \frac{\partial^2 N^+}{\partial x^2} - \mu^+ \frac{\partial}{\partial x} (E_{eh} N^+) = \\ &= N_G - 2A^+ D^+ + 2B^+ \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \left[\cos^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) - \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] + \\ &+ \frac{\mu^+}{D^+} \frac{e N_G^2 d^4}{64 \pi \epsilon \epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \left[\cos^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) - \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] \end{aligned}$$

яке дає систему з двох алгебраїчних рівнянь для визначення постійних A^+ і B^+

$$\begin{cases} N_G = 2A^+ D^+ \\ 2B^+ \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 = -\frac{\mu^+}{D^+} \frac{e N_G^2 d^4}{64 \pi \epsilon \epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \begin{cases} A^+ = \frac{N_G}{2D^+} \\ B^+ = -\frac{\mu^+}{D^+} \frac{e N_G^2 d^6}{128 \pi^2 \epsilon \epsilon_0} \left(\frac{1}{D^+} - \frac{1}{D^-} \right) \end{cases} \end{cases} \quad (35)$$

Отже, така функціональна залежність для стаціонарного просторового розподілу концентрації вільних дірок дає правильну тенденцію до зміни їх концентрації. Аналогічний результат одержується і для концентрацій вільних електронів, причому $B^- = -B^+$, концентрація яких за рахунок кулонівської взаємодії збільшується на таку саме величину, на яку зменшується концентрація вільних дірок. Маючи таку функціональну залежність для просторових розподілів концентрацій $N^-(x)$ і $N^+(x)$ можна одержати величини концентрацій які враховують кулонівську взаємодію вільних носіїв заряду. Концентрації $N^-(x)$ і $N^+(x)$ шукаємо у вигляді:

$$\begin{aligned} N^+(x) &= N_0^+ \left[4 \left(1 - \frac{x}{d} \right) \frac{x}{d} - b \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] \approx \\ &\approx N_0^+ (1-b) \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right), \quad N_0^+ = \frac{N_G d^2}{8 D^+} \\ N^-(x) &= N_0^- \left[4 \left(1 - \frac{x}{d} \right) \frac{x}{d} + b \frac{D^-}{D^+} \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \right] \approx \\ &\approx N_0^- \left(1 + b \frac{D^-}{D^+} \right) \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right), \quad N_0^- = \frac{N_G d^2}{8 D^-} \end{aligned} \quad (36)$$

для яких використовуємо загальну безрозмірну константу b . Тоді

$$\begin{aligned} (N^+ - N^-) &= N_0^+ \left[\left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right) - 2b \right] \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right), \\ E_{eh} &= -\frac{2e N_0^+ d}{\pi \epsilon \epsilon_0} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right) - b \right] \cos\left(\frac{\pi x}{d}\right) \end{aligned}$$

та підставляючи їх в кінетичне рівняння одержуємо алгебраїчне квадратичне рівняння для b

$$\begin{aligned} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 b &= \left(\frac{\mu^+}{D^+} \right) \frac{e N_0^+}{\epsilon \epsilon_0} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right) - b \right] [1-b] \rightarrow \\ 0 &\leq b < \frac{1}{2} \left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right) \end{aligned}$$

Розв'язок, який попадає в цей інтервал, буде

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{4} \left(3 - \frac{D^+}{D^-} \right) + \frac{4 \pi^2 \epsilon \epsilon_0 k T D^+}{e^2 d^4 N_G} - \\ &- \frac{1}{2} \sqrt{\left[\frac{1}{2} \left(3 - \frac{D^+}{D^-} \right) + \frac{8 \pi^2 \epsilon \epsilon_0 k T D^+}{e^2 d^4 N_G} \right]^2 - 2 \left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right)} \approx \\ &\approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{D^+}{D^-} \right) \left(1 + \frac{8 \pi^2 \epsilon \epsilon_0 k T D^+}{e^2 d^4 N_G} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (37)$$

Графік відносної зміни концентрації $b(N_G)$ вільних дірок в залежності від інтенсивності збудження наведено на рис. 7 для ідеальних напівпровідників з параметрами ZnSe та Si. А на рис. 8 наведені відповідні залежності для максимальної величини електричного поля вільних носіїв заряду $E_{eh}(x=0, d)$. Видно, що за рахунок кулонівської взаємодії стаціонарні концентрації вільних електронів і дірок при $N_G > 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ стають практично однаковими, а величина їх електричного поля досягає максимального значення меншого за 1 В/см. Слід зазначити, що фізична основа цього явища така саме як і ефекту Дембера [1, 8, 17] і його можна називати поперечним ефектом Дембера.

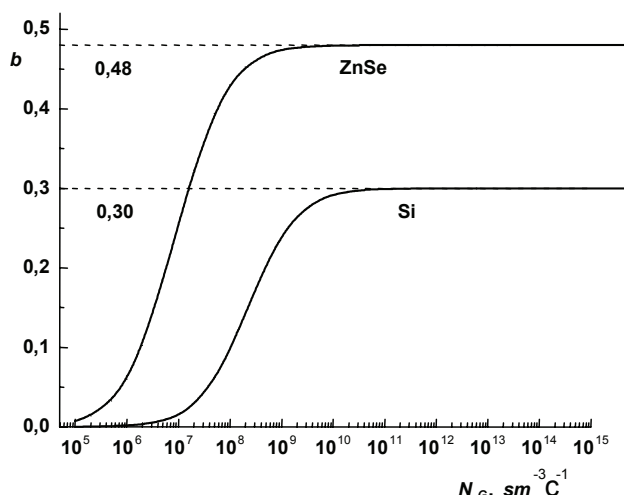


Рис. 7. Відносна зміна концентрацій $b(N_G)$ вільних носіїв за рахунок їх кулонівської взаємодії від інтенсивності їх генерації в ZnSe та Si при кімнатній температурі

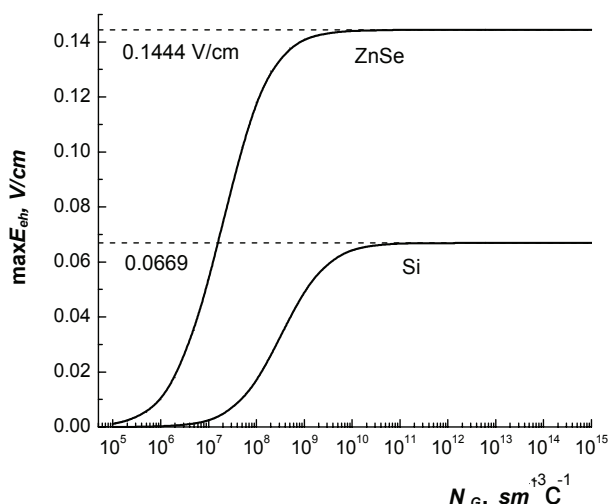


Рис. 8. Максимальне значення напруженості поля вільних носіїв від інтенсивності їх генерації в ZnSe та Si при кімнатній температурі

Таким чином одержали, що кулонівська взаємодія згенерованих вільних носіїв заряду приводить до вирівнювання концентрацій електронів і дірок в ідеальному напівпровіднику при збільшенні інтенсивності збудження, а дифузійний рух електронів та дірок вздовж осі ОХ визначаються однаковими коефіцієнтами дифузії: $\frac{1}{D_x} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D^+} + \frac{1}{D^-} \right)$. Це важливо для кінетики рентгенолюмінесценції та для випадку екранування вільними носіями зовнішнього поля.

4. Ідеальний напівпровідник при високому рівні збудження. Основна особливість РП напівпровідника при високому рівні збудження полягає в необхідності враховувати додаткове електричне поле, яке створюють вільні носії заряду і самі рухаються дифузійно-дрейфово в цьому полі. Інтегральну РП звичайно експериментально досліджують при значних зовнішніх полях ($E_0 > 10 \text{ В/см}$), а тому для визначення $N^+(x)$, $N^-(x)$ і $E_{eh}(x)$ можна знехтувати дифузійними членами в системі кінетичних рівнянь (6). Тобто вважаємо, що $\left| D^+ \frac{\partial^2 N^+(x)}{\partial x^2} \right| \ll \left| \mu^+ \frac{\partial (E(x) N^+(x))}{\partial x} \right|$, N_G і система рівнянь набуває вигляду:

$$\begin{cases} \frac{\partial N^-}{\partial t} = N_G + \mu^- \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^-) \\ \frac{\partial N^+}{\partial t} = N_G - \mu^+ \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^+) \\ \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e(N^+ - N^-)}{\epsilon \epsilon_0} \end{cases} \quad (38)$$

В ідеальному напівпровіднику, як раніше зазначалося, стаціонарний стан встановлюється дуже швидко і саме його будемо розглядати. Для стаціонарного стану одержуємо після інтегрування з граничними умовами $N^+(x=0) = N^-(x=d) = 0$ співвідношення:

$$\begin{aligned} \mu^+ \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^+) &= N_G \Rightarrow E(x) N^+(x) = \frac{N_G}{\mu^+} \cdot x \\ \mu^- \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^-) &= -N_G \Rightarrow E(x) N^-(x) = \frac{N_G}{\mu^-} \cdot (d - x) \end{aligned} \quad (39)$$

Ці співвідношення підтверджуються законом збереження заряду, оскільки величина густини струму при РП буде постійною для кожного шару dy вздовж напрямку протікання струму, тобто вздовж x :

$$\begin{aligned} j &= j^- + j^+ = e \mu^- N^-(x) E(x) + \\ &+ e \mu^+ N^+(x) E(x) = e N_G d = \text{Const}(x) \end{aligned} \quad (40)$$

З фізичної точки зору це логічно, що густина струму визначається тільки кількістю згенерованих носіїв за одиницю часу в цьому шарі, якщо поле достатньо велике щоб нехтувати дифузійними втратами струму на контактах та у випадку коли відсутні будь-які канали рекомбінації електронно-діркових пар в напівпровідниковому зразку. При низькому рівні збудження, коли $E(x) = E_0 + E_{eh} \approx E_0$ співвідношення (39) переходять в (26).

Одержані співвідношення (39) можна підставити в третє рівняння системи (38) (рівняння Пуассона) і одержати рівняння для $E(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{e N_G}{\epsilon \epsilon_0 E(x)} \left[x \left(\frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-} \right) - \frac{d}{\mu^-} \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow 2 E d E &= \frac{2 e N_G}{\epsilon \epsilon_0} \left[x \left(\frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-} \right) - \frac{d}{\mu^-} \right] dx \end{aligned}$$

Після інтегрування одержуємо:

$$E^2 - C_2^2 = \frac{2 e N_G d^2}{\epsilon \epsilon_0} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu^+} + \frac{1}{\mu^-} \right) \left(\frac{x}{d} \right)^2 - \frac{1}{\mu^-} \left(\frac{x}{d} \right) + C_1 \right].$$

Перша константа інтегрування C_1 обумовлена тим, що середньостатистичний заряд вільних носіїв в об'ємі зразка відмінний від нуля при неоднакових між собою рухливостях електронів і дірок в напівпровідниках та діелектриках. А загальне поле біля електричних контактів

повинно відрізнятися від E_0 на однакову величину $E(x=0) - E_0 = E_0 - E(x=d)$, яка визначається загальним зарядом вільних згенерованих у напівпровіднику носіїв. Ця умова дозволяє визначити константу

$$C_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\mu^-} - \frac{1}{\mu^+} \right), \text{ яка є від'ємною величиною при } \mu^- > \mu^+.$$

Друга константа C_2 знаходиться з двох умов: при нескінченно малій інтенсивності збудження загальне електричне поле прямує до величини створеного зовнішнього поля $(E(x) \rightarrow E_0 = \frac{U_0}{d} \text{ при } N_G \rightarrow 0 \Rightarrow C_2 \rightarrow E_0)$, а друга

умова обумовлена можливістю суттєвої зміни величини електричного поля в напівпровіднику за рахунок великих концентрацій вільних носіїв. Зовнішнє поле зумовлено прикладеною різницею потенціалів до електричних контактів, а тому константа C_2 знаходиться з умови:

$$\int_0^d E(x) dx = U_0. \quad (41)$$

Таке інтегрування просто зробити для двох крайніх випадків. Для $\mu^- = \mu^+ = \mu$ одержуємо

$$U_0 = \int_0^d \sqrt{C_2^2 - \frac{eN_G d^2}{2\mu\epsilon\epsilon_0}} + \frac{2eN_G d^2}{\mu\epsilon\epsilon_0} \left(x - \frac{d}{2}\right)^2 dx =$$

$$= \frac{C_2 d}{2} + \frac{C_2^2 - \frac{eN_G d^2}{2\mu\epsilon\epsilon_0}}{2\sqrt{\frac{2eN_G}{\mu\epsilon\epsilon_0}}} \cdot \ln \left(\frac{1 + \frac{d}{2C_2} \sqrt{\frac{2eN_G}{\mu\epsilon\epsilon_0}}}{1 - \frac{d}{2C_2} \sqrt{\frac{2eN_G}{\mu\epsilon\epsilon_0}}} \right)$$

$$E(x) = \frac{U_0}{d} \sqrt{\left[1 + \frac{eN_G d^4}{8\mu^+ \epsilon\epsilon_0 U_0^2} \left(2 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right] + \frac{eN_G d^4}{\mu^+ \epsilon\epsilon_0 U_0^2} \left[\left(1 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right) \left(\frac{x}{d}\right)^2 - 2\frac{\mu^+}{\mu^-} \left(\frac{x}{d}\right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right]} \quad (42)$$

При цьому похибка величини $E(x)$ не перевищує 2 %. Слід зауважити, що при розкладі цього рівняння в ряд і обмежуючись першими двома доданками, одержуємо рівняння (27). Розраховані нормовані просторові $(E(x)d/U_0)$ залежності для величини поля при різних потужностях збу-

дження наведені на рис. 9 для ідеальних напівпровідників з однаковими та різними рухливостями електронів і дірок.

$$C_2^2 = \left(\frac{U_0}{d}\right)^2 (1 + \Delta) \approx \left(\frac{U_0}{d}\right)^2 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{eN_G d^4}{\mu\epsilon\epsilon_0 U_0^2}\right)$$

Для другого крайнього випадку, коли $\mu^- \gg \mu^+$, тобто $\frac{\mu^+}{\mu^-} \approx 0$, аналогічно одержується

$$C_2^2 = \left(\frac{U_0}{d}\right)^2 (1 + \Delta) \approx \left(\frac{U_0}{d}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{4} \frac{eN_G d^4}{\mu\epsilon\epsilon_0 U_0^2}\right).$$

В загальному випадку $\left(0 < \frac{\mu^+}{\mu^-} < 1\right)$ рівняння (41) ін-

тегрується, але розв'язати алгебраїчне рівняння відносно C_2 в аналітичному вигляді неможливо. Тому аналіз можна провести із застосуванням числових методів. Так встановлено, що величина Δ практично

прямо пропорційна значенню $\frac{eN_G d^4}{\mu^+ \epsilon\epsilon_0 U_0^2}$ при будь-якому

співвідношенні рухливостей дірок до електронів, а коефіцієнт пропорційності приблизно дорівнює

$$\frac{1}{8} \left[1 + \left(1 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right].$$

Тому для просторового розподілу поля $E(x)$ можна запропонувати досить просту апроксимуючу залежність

Маючи залежність $E(x)$ і використовуючи співвідношення (39) одержуємо просторові розподіли концентрацій вільних електронів і дірок:

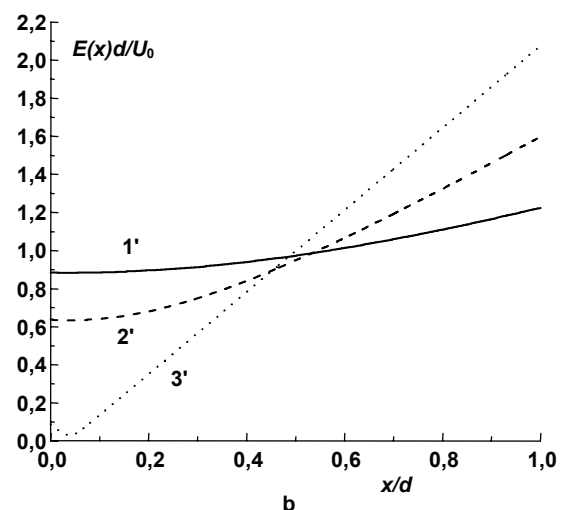
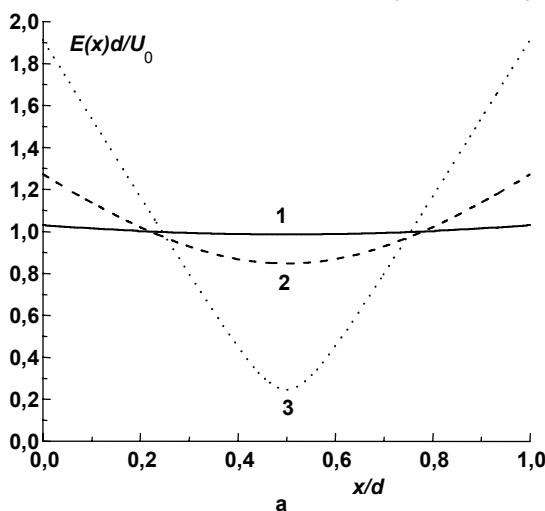


Рис. 9. Нормовані просторові залежності напруженості поля $\frac{E(x)d}{U_0}$ для ідеального напівпровідника з однаковими (а) $\mu^- = \mu^+ = 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\epsilon = 10$ та різними (б) $\mu^- = 700$, $\mu^+ = 28 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\epsilon = 8,66$ (ZnSe) рухливостями електронів дірок ($d = 1 \text{ см}$, $U_0 = 10 \text{ В}$) при різних інтенсивностях збудження $N_G = 10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (1,1'), $10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (2), $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (3), $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (2'), $6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (3')

$$N^+(x) = \frac{N_G d \cdot x}{\mu^+ U_0 \sqrt{\left[1 + \frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} \left(2 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right] + \frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} \left[\left(1 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right) \left(\frac{x}{d}\right)^2 - 2 \frac{\mu^+}{\mu^-} \left(\frac{x}{d}\right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right]}}$$

$$N^-(x) = \frac{N_G d (d - x)}{\mu^- U_0 \sqrt{\left[1 + \frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} \left(2 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right] + \frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} \left[\left(1 + \frac{\mu^+}{\mu^-}\right) \left(\frac{x}{d}\right)^2 - 2 \frac{\mu^+}{\mu^-} \left(\frac{x}{d}\right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu^+}{\mu^-}\right)\right]}}$$
(43)

Одержані залежності для концентрацій носіїв заряду наведені на рис. 10. Але ці залежності необхідно проаналізувати і встановити межі в яких вони адекватно описують фізичні процеси. Так, не зважаючи на помітне зменшення поля вільних носіїв при великих N_G в (43) у порівнянні з (27), настає момент, коли функція під коренем досягає нуля при $\frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} = 8$ (при $\mu^- = \mu^+$) та

$\frac{e N_G d^4}{\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2} = 4$ (при $\mu^- \gg \mu^+$). З фізичної точки зору це

означає, що концентрації згенерованих вільних носіїв достатні для компенсації зовнішнього поля. З рис. 10 видно, що просторові розподіли концентрацій електронів і дірок при великих інтенсивностях збудження набувають колоколоподібної форми, а отже вже не можна нехтувати дифузійним рухом носіїв, оскільки умова

$$\left| D^{\pm} \frac{\partial^2 N^{\pm}(x)}{\partial x^2} \right| \ll \left| \mu^{\pm} \frac{\partial(E(x) N^{\pm}(x))}{\partial x} \right|, N_G \text{ вже не виконується.}$$

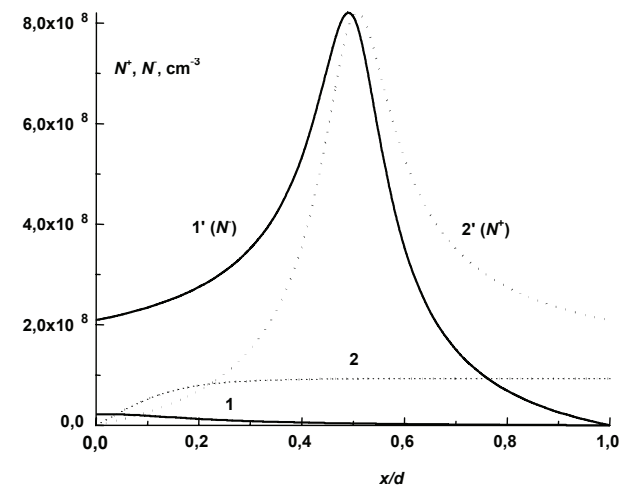


Рис. 10. Просторові розподіли концентрацій електронів (1,1') та дірок (2,2') в ідеальному ZnSe при $N_G = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (1,2) та в напівпровіднику $3 \mu^- = \mu^+ = 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\varepsilon = 10$ при $N_G = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (1',2'); $d = 1 \text{ см}$, $U_0 = 10 \text{ В}$

Таким чином, для випадку великих потужностей збудження $\left(N_G > \frac{8 \mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2}{e d^4}\right)$ необхідно розглянути ви-

падок екранування зовнішнього електричного поля вільними носіями заряду. При цьому пам'ятаємо, що в ідеальному напівпровіднику при $E_0 = 0$ спостерігається вирівнювання концентрацій електронів і дірок за рахунок їх кулонівської взаємодії. Загальна система кінетичних рівнянь для електронів і дірок не змінюється (38). Наближений розв'язок при потужному збудженні, коли

поле в центральній частині зразка досягає нуля, шукаємо у вигляді

$$N^+(x) = f_{1h}(x) + f_{2h}(d - x)$$

$$N^-(x) = f_{1e}(x) + f_{2e}(x)$$
(44)

Де функції для електронів і дірок $f_{1e}(x) = f_{1h}(x)$ будуть однаковими та будуть мати симетричний, відносно $x = \frac{d}{2}$, та колоколоподібний вигляд, а величини концен-

трацій будуть визначатися усередненим коефіцієнтом дифузії $\frac{1}{D} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D^+} + \frac{1}{D^-} \right)$. Функції $f_{2e}(x)$ і $f_{2h}(x)$ опису-

ють просторові екрануючі розподіли концентрацій електронів і дірок поблизу електродів і мають різко спадаючий вигляд при віддаленні від відповідного електрода. Оскільки $f_{1e}(x) = f_{1h}(x)$, то ці просторові розподіли носіїв не створюють електричного поля і для рівняння Пуассона можна записати

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} f_{2e}(x) \text{ поблизу додатного електрода,}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} f_{2h}(x) \text{ поблизу від'ємного електрода,}$$

$$E \approx 0 \text{ та } \frac{\partial E}{\partial x} \approx 0 \text{ в центральній частині зразка.}$$

Такі спрощення дозволяють записати кінетичне рівняння для стаціонарного розподілу електронів або дірок у вигляді

$$D^{\pm} \frac{\partial^2 (f_1 + f_2)}{\partial x^2} - \mu^{\pm} \frac{\partial}{\partial x} [E(x) \cdot (f_1 + f_2)] + N_G = 0, \quad (45)$$

яке можна розділити на два рівняння

$$D^{\pm} \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} + N_G = 0$$
(46)

$$D^{\pm} \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} - \mu^{\pm} \frac{\partial}{\partial x} [E \cdot f_1 + E \cdot f_2] = 0$$

За рахунок кулонівської взаємодії між вільними носіями протилежних знаків, в першому рівнянні необхідно замінити D^+ і D^- на $\bar{D}$. Розв'язуючи це рівняння одержуємо для f_1 :

$$f_1(x) = \frac{N_G d^2}{2 \bar{D}} \cdot \frac{x}{d} \left(1 - \frac{x}{d} \right) \quad (47)$$

Друге рівняння в (46) можна переписати у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D^{\pm} \frac{\partial f_2}{\partial x} - \mu^{\pm} E \cdot f_1 - \mu^{\pm} E \cdot f_2 \right] = 0$$

Фактично, в дужках маємо рівняння для густини струму. Використовуючи зв'язок між полем і концентрацією вільних носіїв $\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} f_2$, одержуємо диференціальне рівняння для $E(x)$ та зв'язок між полем і f_1

$$D^+ \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} \frac{\partial E}{\partial x} - \mu^+ E \cdot \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} \frac{\partial E}{\partial x} = 0 \quad (48)$$

$$\mu^+ E \cdot f_1 = \text{Const}$$

З першого рівняння маємо простий розв'язок у вигляді гіперболи $E_h(x) = \frac{U}{d + l_e - x}$ поблизу від'ємного

контакту та $E_e(x) = \frac{U}{l_e + x}$ біля додатного контакту, де

параметр l_e визначає товщину екрануючого шару. Підставляючи ці вирази в перше рівняння (48), одержуємо значення константи $U = \frac{2kT}{e}$. Результуюче електричне

поле у зразку ідеального напівпровідника при потужному збудженні буде

$$E(x) = \frac{2kT}{e} \left(\frac{1}{d + l_e - x} + \frac{1}{l_e + x} \right) \quad (49)$$

Параметр l_e знаходимо з умови (41)

$$U_0 = \int_0^d \frac{2kT}{e} \left(\frac{1}{d + l_e - x} + \frac{1}{l_e + x} \right) dx = \frac{4kT}{e} \ln \left(1 + \frac{d}{l_e} \right)$$

$$l_e = \frac{d}{\exp\left(\frac{eU_0}{4kT}\right) - 1} \approx d \cdot \exp\left(-\frac{eU_0}{4kT}\right) \quad (50)$$

Відповідно маємо, що величина поля біля контактів значно перевищує середнє значення напруженості поля $\frac{U_0}{d}$ при наявності екранування зовнішнього поля вільними носіями заряду, тобто при інтенсивному збудженні.

Використовуючи залежність (49) для $E(x)$ та розкладаючи $f_1(x)$ в ряд поблизу контактів, одержуємо співвідношення для другого рівняння (48):

$$x \rightarrow 0: f_1 = \frac{N_0 d}{2D} x;$$

$$\mu E f_1 = \mu \frac{2kT}{e(l_e + x)} \frac{N_0 d}{2D} x \approx N_0 d = j \quad (51)$$

$$x \rightarrow d: f_1 = \frac{N_0 d}{2D} (d - x);$$

$$\mu E f_1 = \mu \frac{2kT}{e(d + l_e - x)} \frac{N_0 d}{2D} (d - x) \approx N_0 d = j$$

Таким чином, при такому розділі загального рівняння (45) на окремі рівняння маємо узгоджену систему розв'язків для концентрацій вільних носіїв, величини поля і струму провідності.

Величини концентрацій вільних носіїв в екрануючому шарі визначаються

$$f_{2e} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 d^2} \left[\exp\left(-\frac{eU_0}{4kT}\right) + \frac{x}{d} \right]^{-1}$$

$$f_{2h} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 d^2} \left[\exp\left(-\frac{eU_0}{4kT}\right) + \left(1 - \frac{x}{d}\right) \right]^{-1} \quad (52)$$

тільки величиною прикладеної різниці потенціалів і температурою. З фізичної точки зору це цілком логічно, що відсутня залежність від інтенсивності збудження. Легко переконатися, що загальний екрануючий заряд вільних носіїв дорівнює поверхневому заряду на електродах, яке створює прикладена до напівпровідника різниця потенціалів U_0 .

Загальні концентрації вільних електронів і дірок, у відповідності до (44), будуть

$$N^+(x) = \frac{N_0 d^2}{2D} \cdot \frac{x}{d} \left(1 - \frac{x}{d}\right) + \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 d^2} \left[\exp\left(-\frac{eU_0}{4kT}\right) + \left(1 - \frac{x}{d}\right) \right]^{-1}$$

$$N^-(x) = \frac{N_0 d^2}{2D} \cdot \frac{x}{d} \left(1 - \frac{x}{d}\right) + \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 d^2} \left[\exp\left(-\frac{eU_0}{4kT}\right) + \frac{x}{d} \right]^{-1} \quad (53)$$

Час життя вільних електронів і дірок в ідеальному напівпровідниковому зразку при потужному збудженні буде аналогічним до (14):

$$\tau_0^+ \approx \tau_0^- \approx \frac{d^2}{12D} \quad (54)$$

та однаковим для електронів і дірок за рахунок їх кулонівської взаємодії і визначається часом дифузії до електричних контактів.

Таким чином, при потужному збудженні $\left(N_0 > \frac{8\mu^+ \varepsilon \varepsilon_0 U_0^2}{ed^4} \right)$

буде спостерігатися екранування вільними згенерованими носіями заряду прикладеного зовнішнього електричного поля. В результаті цього концентрації носіїв в центральній частині зразка можуть досягати високих значень пропорційних до інтенсивності збудження. А домінуючим характером їх руху стає дифузійний, причому однаковий для електронів і дірок з коефіцієнтом дифузії $\bar{D}$. Інтегральні вольт-амперні та люкс-амперні характеристики рентгенопровідності ідеального напівпровідника будуть залишатися лінійними, оскільки кількість згенерованих носіїв за одиницю часу буде дорівнювати кількості носіїв, які досягають електричних контактів і рекомбінують на них. А всередині ідеального напівпровідника швидко встановлюються квазірівноважні просторові розподіли поля та концентрації вільних електронів і дірок.

5. Рекомбінація вільних електронів і дірок. В моделі ідеального напівпровідника існує принципово тільки одна можливість втрачати згенеровані вільні носії заряду всередині зразка – рекомбінація вільних електронів з вільними дірками. Імовірність такого процесу (r_0) дуже мала і в реальних напівпровідниках навіть при наявності дуже низької концентрації центрів рекомбінації ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$) таким процесом можна нехтувати у порівнянні з імовірністю рекомбінації на центрах рекомбінації. Тому розглянемо можливий вплив процесу прямої рекомбінації вільних електронів і дірок на просторовий розподіл квазірівноважних концентрацій вільних носіїв. Врахування цього процесу змінює систему кінетичних рівнянь (6) на:

$$\begin{cases} \frac{\partial N^-}{\partial t} = N_0 + D^- \cdot \frac{\partial^2 N^-}{\partial x^2} + \mu^- \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^-) - r_0 N^- N^+ \\ \frac{\partial N^+}{\partial t} = N_0 + D^+ \cdot \frac{\partial^2 N^+}{\partial x^2} - \mu^+ \cdot \frac{\partial}{\partial x} (E \cdot N^+) - r_0 N^- N^+ \\ \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e(N^+ - N^-)}{\varepsilon \varepsilon_0} \end{cases} \quad (55)$$

Новий доданок $r_0 N^- N^+$ принципово змінює диференціальні рівняння, але можна зробити деякі оцінки. Параметр r_0 є добутком перерізу рекомбінації вільних носіїв на їх теплову швидкість. Згідно [2,3,16], переріз прямої рекомбінації по порядку величини в напівпровідниках становить $\sim 3 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$, а швидкості вільних носіїв при кімнатній температурі досягають $\sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Тому будемо використовувати значення $r_0 \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Очевидно, що при такій імовірності прямої рекомбінації і при низьких інтенсивностях збудження цим процесом

можна сміливо нехтувати. Він може бути помітним тільки при високих рівнях збудження, коли концентрації вільних носіїв в ідеальному напівпровіднику досягають значень $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При таких концентраціях $N^+(x)$ і $N^-(x)$ та не дуже високих напруженостях зовнішнього поля у зразку буде спостерігатися екранування зовнішнього поля і необхідно розглядати кінетичне рівняння (46) з урахуванням прямої рекомбінації вільних носіїв:

$$\bar{D} \frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} - r_0 f_1^2 + N_G = 0 \quad (56)$$

Це рівняння не розв'язується в простих аналітичних функціях, а тому будемо шукати наближений розв'язок у вигляді: $f_1(x) = A(d-x)x - C \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right)$, вважаючи

$\frac{Ad^2}{4} \gg C$. Також скористаємося наближенням

$$f_1^2 = \left(\frac{Ad^2}{4} - C\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right).$$

Фактично використовуємо те, що парабола (47) функціонально не сильно відрізняється від функції $\sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right)$. Підставляючи ці функції в (56), одержуємо систему алгебраїчних рівнянь для констант A і C

$$\begin{cases} A\bar{D} + C\bar{D}\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 = \frac{1}{2}N_G \\ 4C\bar{D}\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 = r_0\left(\frac{Ad^2}{4} - C\right)^2 \approx r_0\left(\frac{Ad^2}{4}\right)^2 \left(1 - 2 \cdot \frac{4C}{Ad^2}\right) \end{cases}$$

З якої одержуємо наближені розв'язки:

$$A = \frac{N_G}{2\bar{D}}, \quad C = r_0 \frac{N_G^2 d^6}{256 \pi^2 \bar{D}^3} \quad (57)$$

В результаті маємо наближений розв'язок для просторових розподілів концентрацій вільних носіїв заряду

$$N^\pm(x) = \frac{N_G d^2}{2\bar{D}} \left(1 - \frac{x}{d}\right) \frac{x}{d} - r_0 \frac{N_G^2 d^6}{256 \pi^2 \bar{D}^3} \sin^2\left(\frac{\pi x}{d}\right) \quad (58)$$

На рис. 11 наведені розраховані значення $N_{\max}^\pm(N_G)$ та просторовий розподіл концентрації носіїв $N^\pm(x)$ з урахуванням прямої рекомбінації вільних електронів і дірок.

Отже, пряма рекомбінація вільних електронів і дірок впливає на просторовий розподіл носіїв тільки при високих рівнях збудження ($N_G > 10^{14} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$), що призводить до зменшення струму РП. Величина струму пропорційна до $N_{\max}^\pm$ і залежність ЛАХ для струму РП буде повторювати залежність $N_{\max}^\pm(N_G)$ (див. рис. 11, а). ВАХ РП буде виглядати як на рис.3, але величина струму насичення буде вже сублінійно залежати від інтенсивності збудження. Для більш високих рівнів збудження $N_G > 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ вже не можна застосовувати рівняння (58), оскільки рекомбінаційний член в (56) стає співмірним з дифузійним членом. В цьому випадку необхідно розв'язувати систему (55) числовими методами, але очевидно, що інтегральні характеристики напівпровідника ВАХ і ЛАХ при наявності прямої рекомбінації вільних електронів і дірок принципово не зміняться (ВАХ буде подібна до рис. 3, а величина струму насичення буде ще повільніше зростати при збільшенні інтенсивності збудження; а ЛАХ матиме чітко виражений сублінійний характер).

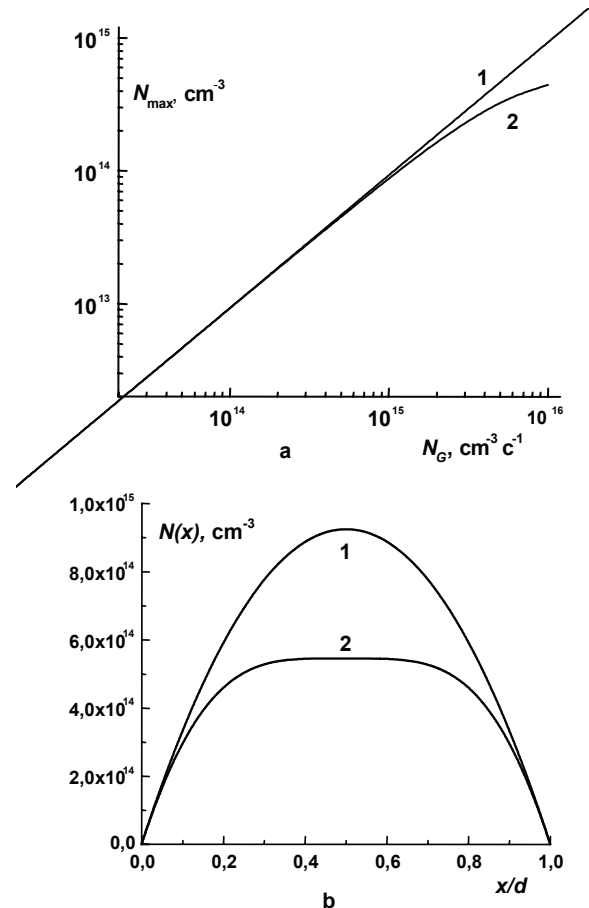


Рис. 11. Розраховані залежності $N_{\max}^\pm(N_G)$ (а) та просторові розподіли концентрацій $N^\pm(x)$ (б) при $N_G = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ без (1) та з (2) урахуванням прямої рекомбінації вільних електронів і дірок ($r_0 = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) при $d = 1 \text{ см}$, $\bar{D} = 1,35 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$

Висновки. Таким чином, аналіз рентгенопровідності для ідеального напівпровідника показує, що необхідно розглядати рентгенівське збудження в залежності від його інтенсивності: **низький**, **середній** та **високий** рівень збудження.

При низькому рівні збудження, коли інтервал часу між двома послідовними актами поглинання рентгенівських квантів в середньому перевищує час дрейфу носіїв до електричних контактів, можна розглядати кінетику рентгенопровідності як адитивну суму імпульсів струму при поглинанні одного рентгенівського кванта. В цьому випадку спектрометричні характеристики визначаються співвідношенням (22), а інтегральні характеристики – їх адитивною сумою.

При середньому рівні збудження ідеального напівпровідника, коли з'являється макроскопічна взаємодія між вільними носіями заряду згенерованих поглинанням різних рентгенівських квантів, яка обумовлена зміною напруженості електричного поля $E(x) \neq \text{Const}$, розгляд спектрометричних характеристик втрачає сенс. А інтегральні характеристики визначаються просторовими розподілами $N^+(x)$, $N^-(x)$, $E(x)$ (співвідношення (43), (42)) і дають для ЛАХ – лінійну залежність від інтенсивності збудження, а для ВАХ – характерну залежність з насиченням струму РП (21), яка показана на рис. 3.

При високому рівні збудження настає екранування вільними носіями зовнішнього поля в середній частині зразка і два бар'єри біля електричних контактів. Ці бар'єри абсолютно прозорі для носіїв одного знаку і непрозорі для носіїв протилежного знаку. При цьому інтегральні характеристики також визначаються просторовими розподілами $N^+(x)$, $N^-(x)$, $E(x)$ (співвідношення (53), (49)) і дають лінійну залежність для ЛАХ і характерну ВАХ ідеального напівпровідника.

При надзвичайно високому рівні збудження ($N_{e0} > 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) стає помітним процес прямої рекомбінації вільних електронів і дірок, що призводить до зміни ЛАХ з лінійної до сублінійної залежності від інтенсивності збудження. При цьому характер ВАХ не змінюється, а тільки зменшується рівень насичення струму РП.

1. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М.: – 1978. – 616 с. 2. Антонов-Романовский В.В. Кинетика люминесценции кристаллофосфоров. – М.: – 1966. – 324 с. 3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: 1962. – 558 с. 4. Дегода В.Я., Софienко А.О. Базова кінетична модель рентгенопровідності широкозонних напівпровідників // УФЖ, 2010, т. 55, № 2, с. 201–207. 5. Дегода В.Я., Софienко А.А. Особенности люминесценции и электропроводимости селенида цинка при рентгеновском и фотовозбуждении // ФТП, 2010, в. 44, № 5, с. 594–599.

УДК 535.3; 535.37

В. Дегода, д-р фіз.-мат. наук, Г. Подуст, асп.

ВПЛИВ ГЕОМЕТРІЇ КОНТАКТІВ НА ХАРАКТЕР ВЛАСНОЇ ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ZnSe

Експериментально досліджений вплив геометрії електричних контактів на характер темної провідності високоомних монокристалів n-ZnSe. Виміряні вольт-амперні характеристики темної провідності виявились подібними в усіх досліджуваних геометріях контактів. Це дало змогу визначити коефіцієнт подібності геометрій та розрахувати темної концентрації вільних електронів користуючись класичними співвідношеннями та експериментальними даними, отриманими при зручній геометрії.

Experimentally studied the influence of the electrical contacts geometry on the nature of the dark conductivity of high-resistivity single crystals of n-ZnSe. Measured current-voltage characteristics of the dark conductivity were similar in all the studied geometries of contacts. This made it possible to determine the coefficient of geometries similarity and calculate the dark concentration of free electrons using classical correlations and experimental data obtained in a convenient geometry.

Вступ. Селенід цинку (ZnSe) належить до числа найбільш перспективних широкозонних матеріалів типу $A^{IV}B^{VI}$ і є непогано вивченим [1–4]. ZnSe знаходить широке застосування в створенні приладів напівпровідникової електроніки і систем відображення інформації [5].

За останнє десятиріччя розвинувся ще один перспективний напрямок застосування монокристалічного ZnSe, пов'язаний із його використанням в якості детекторів іонізуючого випромінювання непрямого (сцинтилятори) [6] і прямого перетворення енергії високоенергетичного випромінювання в електричний струм [5].

Використання нелегованого ZnSe в якості напівпровідникового детектора стало можливим лише після розвитку технологій вирощування достатньо якісних монокристалів з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором матеріалу на рівні $\sim 10^{10}$ – 10^{14} Ом·см. Необхідно зазначити, що відносно високе значення ефективного атомного номеру $Z_{\text{еф}} = 32$ та ширини забороненої зони $E_g = 2,7$ еВ (при 300 К) роблять селенід цинку перспективним матеріалом для створення рентгеновських детекторів, які не потребують охолодження [7]. Це робить актуальними дослідження власної, рентгенопровідності та рентгенолюмінесценції монокристалів ZnSe.

Найбільш ефективним є комплексне дослідження електричних та оптичних властивостей матеріалу, тобто одночасна реєстрація люмінесценції та струму провідності. Необхідність рівномірного освітлення зразка

6. Дегода В.Я. Узагальнене кінетичне рівняння рекомбінаційної люмінесценції кристаллофосфорів // Наукові записки Київського національного університету, т. XI, 2004, с. 255–261. 7. Дегода В. Я., Весна В. Т., Кожушко Б. В., Подуст Г. П. Аномальна провідність у монокристалах селеніду цинку під рентгеновським опроміненням // УФЖ. – 2012. – Т. 57, № 9. – С. 930–934. 8. Зеегер К., Физика полупроводников, М.: 1977 г. 9. Зюганов А.Н., Свечников С.В. Инжекционно-контактные явления в полупроводниках. – Киев: 1981. – 256 с. 10. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – Киев: 1981. – 264 с. 11. Пекар С.И. Контакт полупроводника с металлом и приэлектродные скачки потенциала. // Изв. АН СССР, Сер. Физ., 1941, в. 5, № 4–5, с. 422–433. 12. Пикус Т.Е. Основы теории полупроводниковых приборов. – М.: 1965. – 448 с. 13. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. – М.: – 1966. – 192 с. 14. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – Москва: – 1963. – 494 с. 15. Стриха В.И. Теоретические основы работы контакта металл – полупроводник. – Киев: 1974. – 264 с. 16. Фок М.В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. – М.: 1964. – 284 с. 17. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: 1971. – 312 с. 18. Degoda V. Ya., Sofienko A. O. Kinetics of charge transport in wide-band semiconductors at the detection of x-ray radiation // Acta Physica Polonica, 2010, v. 117, N 1, p. 155–160. 19. Lampert M. A., Mark P. Current injection in solids. – New York; London: Acad. Press, 1970. Ламперт М.Ф., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: 1973. – 416 с. 20. Mott N.F., Gurney R.W. Electronic processes in ionic crystals. – London, 1940. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: ИЛ, 1960. – 304 с.

Надійшла до редакції 02.12.12

при дослідженні люмінесценції вимагає певної геометрії електричних контактів. Класичний варіант геометрії електричних контактів в більшості випадків є незручним для досліджень фото- і рентгенопровідності, їх температурних залежностей, досліджень ТСП та релаксації струму провідності. Але придатна для експериментальних досліджень геометрія електричних контактів виявляється не завжди зручною для розрахунку таких важливих характеристик напівпровідника, як концентрація вільних та згенерованих носіїв заряду, їх довжини вільного пробігу та ін. Тому дана робота присвячена вивченню впливу геометрії контактів на власну провідність широкозонного напівпровідника ZnSe. Крім того, дослідження зразків при різній геометрії електричних контактів дозволить визначити наскільки суттєво впливають на характер провідності поверхневі стани.

Методика експерименту. Експериментально досліджували спеціально нелеговані монокристали ZnSe, які вирощували після попередньої очистки шихти для одержання кристалів з мінімальною концентрацією домішок та максимальним питомим опором. Для дослідження провідності на монокристали резистивним методом напильовали чотири індіїв електричні контакти (рис. 1а), до яких підпаювали провідники. Вибраний індій у якості контакта забезпечував його омичність [9, 10]. На один електрод подавалася постійна стабілізована напруга від 0 до 1000 В, а інший заземлювався через наноамперметр постійного струму. Наноампер-

метр дозволяв вимірювати величину струму від 1 pA до 10 pA з точністю 10 %, від 10 pA до 100 pA з точністю 1 %, та від 100 pA до 1 mA з точністю <1 %. Для всіх значень струму провідності виконувалася умова, що вхідний імпеданс наноамперметра є на декілька порядків меншим за електричний опір зразка ZnSe. Наноамперметр входить до складу спеціально розробленого вимірювального блоку, який дозволяє оберати режим зміни напруги: ступінчастий та монотонний, для якого можна змінювати напругу з різною швидкістю.

Експериментальні дані оброблялись на спеціально розробленому програмному забезпеченні.

У роботі використовувались три варіанти геометрії електричних контактів, схематично зображені на рис. 1. В усіх випадках контактні площадки мали прямокутну форму $1 \times 4 \text{ мм}^2$. Відстань між контактами становила: у геометрії G1 $d=5 \text{ мм}$, у геометрії G2 $d=2,5 \text{ мм}$ (товщина зразка), у геометрії G3 $d \approx 5,6 \text{ мм}$.

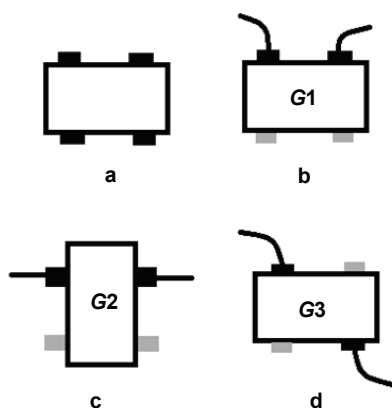


Рис. 1. Різні геометрії контактів для експериментальних досліджень: а – схематичне зображення напильних контактів; б – геометрія G1; в – геометрія G2 (класична); г – геометрія G3

Зразок поміщався у екрановану комірку. Вимірювання ВАХ темної провідності проводились при кімнатній температурі в повітрі.

Для визначення типу провідності зразків використовувався метод термоЕРС. Один контакт був при кімнатній температурі, а другий нагрівали за допомогою паяльника. В перші секунди між контактами встановилась напруга кілька мілівольт, а потім зразок нагрівався і різниця потенціалів зменшувалась. З полярності напруги визначили, що зразки мають n-тип провідності.

Результати та обговорення. Для двох зразків монокристалів ZnSe були виміряні ВАХи темної провідності в трьох варіантах розташування електричних контактів. Як видно з рис. 2, усі вони на початковій ділянці ($U=0 \div 100 \text{ В}$) є лінійними, а при збільшенні зовнішнього поля стають надлінійними. Швидкість зміни U_0 спеціально підбиралась такою, щоб криві ВАХ при збільшенні та зменшенні напруги співпадали, тобто щоб у зразку встигав встановитись рівноважний стан.

Причиною такої надлінійної поведінки ВАХ можуть бути як процеси в самому зразку (ефект Пула-Френкеля), так і приконтактні явища, пов'язані з типом електричних контактів (струми, обмежені просторовим зарядом або інжекційний струм з металевих контактів у зразок).

Якщо розглядати контакт метал-напівпровідник n-типу, то можливі три варіанти: нейтральний, блокуючий та омичний контакт. Необхідна умова утворення нейтрального контакту: $\phi_m = \phi_{np}$. Умова утворення блокуючого контакту: $\phi_m > \phi_{np}$. У цьому випадку приконтактна об-

ласть напівпровідника збіднена основними носіями, що призводить до великої нелінійності ВАХ і її сильною асиметрії щодо знака прикладеної напруги. Якщо виконується умова: $\phi_m < \phi_{np}$, то відбувається збагачення приконтактної області напівпровідника основними носіями. Це означає, що опір контакту визначається нейтральним шаром напівпровідника і, отже, не залежить ні від величини, ні від полярності прикладеної напруги. В цьому випадку маємо омичний контакт [8].

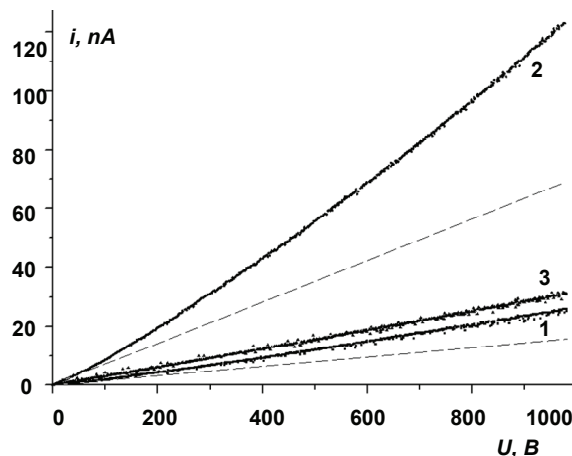


Рис. 2. Вольт-амперні залежності темної провідності одного зі зразків монокристала ZnSe при кімнатній температурі, виміряні для геометрій контактів: 1 – G1; 2 – G2; 3 – G3

Експериментально одержані ВАХи темної провідності не змінюються при зміні полярності прикладеної напруги та мають початкову лінійну ділянку, що підтверджує омичність електричних контактів.

Оскільки у різних геометріях контактів напруженості поля в середині зразка сильно відрізняються, то ці вольт-амперні характеристики необхідно подавати у вигляді залежності густини струму від напруженості поля. Такі залежності представлені на рис. 3 та рис. 4.

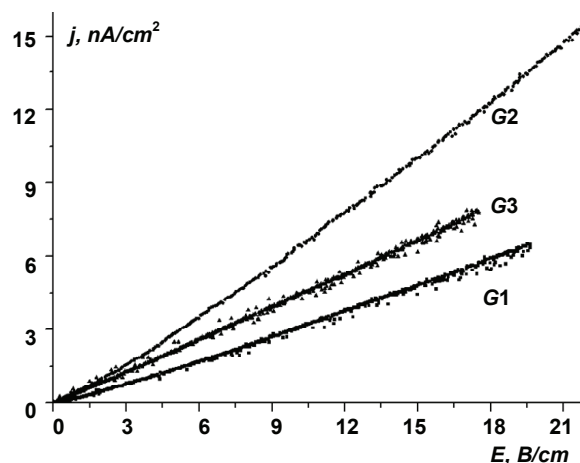


Рис. 3. ВАХи темної провідності першого зразка монокристала ZnSe при кімнатній температурі в 3-х геометрії

Як видно з рис. 3 та рис. 4, характер вольт-амперних залежностей темної провідності не змінюється при зміні геометрії контактів, міняється лише величина струму, причому на початковій (лінійній) ділянці ВАХ зі сталим коефіцієнтом.

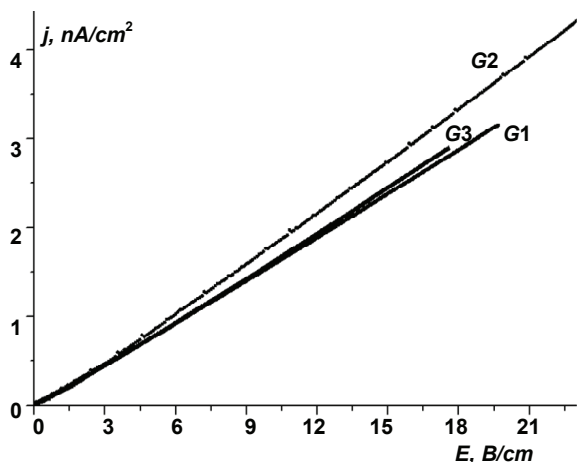


Рис. 4. ВАХи темної провідності другого зразка монокристалу ZnSe при кімнатній температурі в 3-х геометрії

При дослідженні напівпровідникових матеріалів одною з ключових характеристик є концентрація вільних носіїв заряду. Як відомо, цю величину не можна виміряти безпосередньо, а лише визначити з інших параметрів, наприклад зі сталої Холла або електропровідності в області власної провідності [11]. Для напівпровідник n -типу закон Ома за умови омичності та класичної геометрії (G2) електричних контактів набуває вигляду:

$$j = eN\mu E, \quad (1)$$

де j – густина струму, N – концентрація вільних електронів, μ – їх рухливість, E – напруженість електричного поля, тобто $E = U/d$, $j = i/S$, де U – прикладена напруга; d – відстань між електричними контактами; i – величина струму провідності, що визначається з початкової лінійної ділянки вольт-амперної характеристики темної провідності; S – площа поперечного перерізу.

Тоді маємо загальний струм від прикладеної напруги визначається співвідношенням:

$$i = e\mu N U \frac{S}{d}, \quad (2)$$

що дозволяє визначити концентрацію вільних електронів для даного матеріалу:

$$N = \frac{i}{e\mu U S} = \frac{i_{G2}}{e\mu U g_2} = \frac{i_{G1}}{e\mu U g_1} = \frac{i_{G3}}{e\mu U g_3}, \quad (3)$$

де i та U – експериментальні дані; $g = S/d$. У нашому випадку $g_2 = 0,16$ см.

Для одночасних досліджень люмінесценції та провідності зручною є геометрія G1, для якої важко визначити реальний шлях протікання струму через зразок, а отже й точно вказати параметр g_1 . Але, оскільки співвідношення (3) є справедливим і для геометрії G1, а експериментально одержані ВАХ темної провідності подібні між собою, то для параметрів g_1 та g_2 виконується умова:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{i_{G1}}{i_{G2}}.$$

На рис. 5 представлені залежності відношень струмів провідності при геометріях G1 та G3 до струму провідності при класичній геометрії G2 від напруженості поля у одному зі зразків ZnSe.

Як видно з рис. 5, $g_1 = 0,46 \cdot g_2$, тоді для темної концентрації вільних електронів маємо наступне співвідношення:

$$N = \frac{i_{G1}}{e\mu U g_2 0,46} \quad (4)$$

Рухливість електронів для монокристалічного селеніду цинку становить $700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 295 \text{ К}$ [13], $g_2 = 0,16$ см, значення i_{G1} та U визначаються з початко-

вої лінійної ділянки ВАХ темної провідності. Підставляючи ці дані у (4) для геометрії G1 одержуємо наступні значення концентрації вільних електронів для двох зразків ZnSe: $N_1 = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ для першого зразка та $N_2 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ для другого зразка.

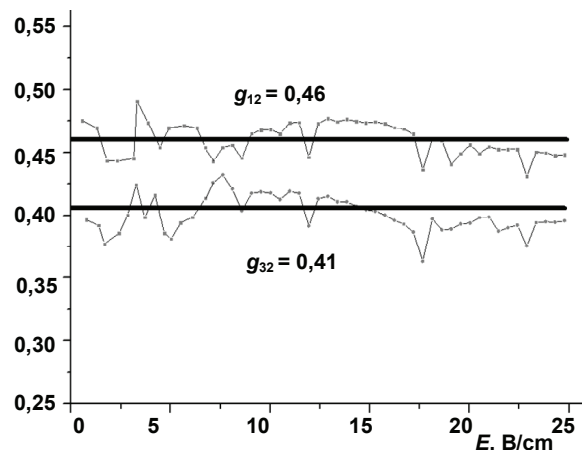


Рис. 5. Співвідношення струмів темної провідності при різних геометріях. $g_{12} = i_1/i_2$, $g_{32} = i_3/i_2$.

Аналогічно розраховуються концентрації для геометрії G3:

$$N = \frac{i_{G3}}{e\mu U g_{2,0,41}}.$$

Використовуючи ті ж параметри матеріалу та відповідні експериментальні значення сили струму та напруги, одержуємо наступні значення концентрації вільних електронів для двох зразків ZnSe: $N_1 = 1,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ для першого зразка та $N_2 = 1,4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ для другого зразка. Незначна відмінність отриманих для різних геометрій значень концентрації підтверджує справедливості даного методу.

Висновки. Загальний характер вольт-амперних залежностей є нелінійний, але початкові ділянки залишаються лінійними при будь якій геометрії контактів.

Експериментально встановлено, що електричні контакти з металевого індія на монокристалічному селеніду цинку є омичними: струм провідності для різних геометрій не залежить від полярності прикладеної напруги.

Відсутність зміни характеру ВАХ темної провідності при зміні геометрії контактів свідчить про те, що вплив поверхневих станів на характер провідності настільки незначний, що ним можна знехтувати.

З подібності ВАХ темної провідності, виміряних при різних геометріях електричних контактів визначені коефіцієнти подібності геометрій. Це дозволяє використовувати експериментальні дані для визначення темної концентрації вільних носіїв та оцінювати концентрації згенерованих носіїв при фото- та рентгенівському збудженні.

Для високоомних зразків монокристалічного ZnSe були визначені концентрації вільних носіїв заряду, обумовлені темною провідністю.

1. Георгібіані А.Н., Шейнкман М.К. Физика соединений A^{II}B^{VI}, М., Наука, 1986.
2. Гаєриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В. Оптические свойства Полупроводников (Справочник), К. Наукова думка, 1987.
3. Недеголо Д.Д., Симашкевич А.В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка, Кишинёв, 1984.
4. Морозова Н.К., Кузнецов В.А., Рыжиков В.Д. Селенид цинка. Получение и оптические свойства, М. 1992.
5. Федосов Я.Л. Основы физики полупроводниковых приборов, 2-е изд. М.: Советское радио, 1969.
6. Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчицкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе, Киев, Наук. думка, 1998.
7. Бродин М.С., Деода В.Я., Кожушко Б.В., Софієнко А.О. Високотемпературна рентгенопровідність особливо чистих

кристалів селеніду цинку // Сенсор. електрон. і мікросистем. Технології, Т. 2 (8) 4, с. 25–30, 2011. 8. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках, К.: Выща школа, головное изд-во, 1982. 9. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // ФТП, Т. 41, вып. 11, 2007. 10. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов, Справочник, 4 изд., К., 1981. 11. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.:

Наука, 1977. 12. Сильбанс Л. С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 13. Ваксман Ю.Ф., Краснов А.Н., Пуртов Ю.Н. Механизмы голубого излучения светодиодов на основе селенида цинка // ФТП, Т. 29, вып. 7, 1995.

Надійшла до редакції 18.12.12

УДК 535.36

Б. Карленко, асп., О. Макаренко, к-т фіз.-мат. наук, доц.,
Л. Поперенко, д-р фіз.-мат. наук, проф., В. Іванов, В. Конрадій

ИНДИКАТРИСА ПРОПУСКАНИЯ МОЛОЧНОГО СКЛА MC-19

Досліджено пропускання молочного скла MC-19 та розрахована індикатриса пропускання для цього зразка. Описана гоніофотометрична установка, яку було використано для вимірювань. Для монохроматичного випромінювання на довжині хвилі 655 нм наведено графіки індикатрис пропускання для скла MC-19 при кутах падіння 0° та 45° .

Performed experimental studies of milk glass MC-19 on a goniophotometric unit and transmittance indicatrix for this sample is counted. Unit used for measurements is described. For monochromatic radiation at a wavelength of 655 nm transmittance indicatrix graphics for glass MC-19 at the angles of the fall of 0° and 45° are presented.

Вступ. Результати гоніофотометричних досліджень, зокрема кутовий розподіл розсіяного світла, являється невід'ємною складовою багатьох технологічних процесів. Тому в текстильній, паперовій та нафтопереробній промисловостях, на підприємствах по виготовленню лаків, фарб або пластмас широко застосовують гоніофотометричні вимірювання. Більше того, успішне освоєння космосу за останні десятиріччя відкрило нові можливості для застосування гоніофотометрії.

Дослідження проводились для еталонного зразка молочного скла MC-19. Молочному склу притаманний особливий характер розсіювання світла, тому його часто використовують в світлотехнічних, фотометричних і оптичних приладах. В процесі виготовлення молочного скла в остигаючій прозорій масі з'являється дуже велика кількість дрібних (близько 1 мкм) частинок, що мають різний показник заломлення, які роблять скло непрозорим і за зовнішнім виглядом схожим на тверде молоко [3].

Гладенька поверхня розділу повітря – скло дзеркально відбиває частину світла відповідно до формул Френеля. Основна частина світлового потоку потрапляє всередину скла і розсіюється масою дрібних неоднорідностей. В результаті деяка частина потоку виходить назад (або проходить через шар), зазнаючи нове відбивання і заломлення на поверхні розділу. Частина потоку поглинається в товщі скла.

Заводи оптичного скла випускають понад 10 сортів світлорозсіювальних молочних (МС) стекол. Скло марок MC16, MC17, MC18 і, власне, MC19 з показником заломлення $n = 1,472$ призначене для виготовлення зразків і робочих еталонів каламутності, а також імітаторів розсіюючих засобів. Зразок для досліджень був виготовлений на Ізюмському казенному приладобудівному заводі.

Дослідження двонаправленої функції розподілу відбивання (BRDF) вже були неодноразово проведені для непрозорих об'єктів [7, 9]. Тим не менш, для прозорих об'єктів варто розглядати двонаправлену функцію розподілу пропускання (BTDF), оскільки результуючий потік, що пройшов крізь зразок враховує в собі як відбивання від обох поверхонь зразка, так і розсіювання в товщі зразка. Частиною дослідження BTDF є отримання індикатрис пропускання зразка, що і стало предметом роботи.

Гоніофотометрична установка Для проведення досліджень була використана гоніофотометрична установка на базі гоніометра ГС-5. Як джерело випромінювання було використано лазер з довжиною хвилі $\lambda = 655\text{ нм}$, потужністю 3 мВт, HLDP12-655-3S. Лазер жорстко закріплений відносно світлоподільної

пластинки, яка ділить інтенсивність пучка у співвідношенні 9:1.

Більш інтенсивний пучок йде на зразок, а менш інтенсивний (контрольний) через послаблювач спрямовується на лінзу, що заводить пучок у хвилевод. Таким чином лазерне випромінювання безпосередньо освітлює реєструючий фотодіод. Обидва пучки модулюються із зсувом фаз $\pi/3$. Тобто на фотодіод приходять два періодичних сигнали з періодом π , зсувом фаз та тривалістю $\pi/3$, а також фотодіод реєструє темновий сигнал тривалістю $\pi/3$, періодом π та зсувом фаз відносно першого сигналу $2\pi/3$.

На електричну схему надходить 3-и періодичні сигнали. Сигнали несуть корисну інформацію, яка характеризує об'єкт, інформацію про джерело та зовнішній фон. Ці три сигнали синхронізовані з трьома відповідними строб-сигналами, які створюються модулятором на трьох оптопарах. Ці строб сигнали навмисно завужені, щоб усунути спотворення сигналу спричиненні великим перерізом пучка та інерційністю фотоприймача.

На об'єктиві коліматора та зорової труби гоніометра (рис. 1) встановлено поляроїдні плівки: 1 – поляризатор, 2 – аналізатор. Це дозволяє проводити поляризаційні дослідження [6].

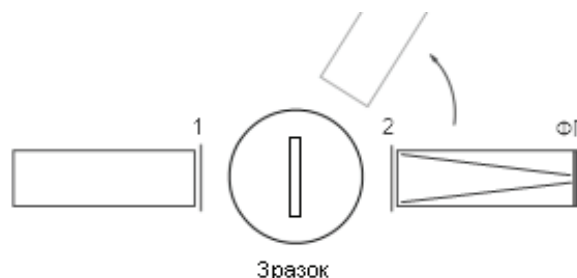


Рис. 1. Схема установки, вигляд згори

В фокальній площині зорової труби встановлений фотоприймач, сигнал з якого обробляється АЦП та надходить до персонального комп'ютера. Для установки була розроблена схема автоматизації та встановлений кроковий двигун, що керується ПК. Двигун з допомогою пасової передачі обертає аліаду гоніометра. Контроль кута повороту реалізований шляхом розпізнавання зображення шкали гоніометра яке створюється веб-камерою.

Теоретична частина. Двонаправлена функція розподілу пропускання (BTDF) визначається співвідношен-

ням (1), а пов'язані з нею фотометричні і геометричні величини показані на рис. 2.

$$BTDF(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = \frac{L_2(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)}{E_1(\theta_1)} = \frac{L_2(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)}{L_1(\theta_1, \varphi_1) \cos \theta_1 d\omega_1} \quad (1)$$

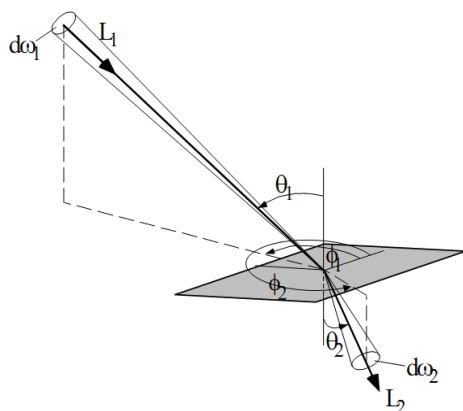


Рис. 2. Фотометричні та геометричні величини, використані в означенні двонаправленої функції розподілу пропускання (BTDF)

Тут θ_1, φ_1 – полярні координати вхідного світлового потоку;

θ_2, φ_2 – полярні координати вихідного світлового потоку;

$L_1(\theta_1, \varphi_1)$ – світимість елементу вхідного світлового потоку;

$L_2(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)$ – світимість елементу вихідного світлового потоку;

$d\omega_1$ – просторовий кут, вирізаний вхідним пучком;

$E_1(\theta_1)$ – освітленість зразка у відповідності до вхідного світлового потоку [9].

В зв'язку з наявністю проблем з визначенням деяких фотометричних і геометричних параметрів, проводилось вимірювання індикатриси пропускання. Була використана формула (2)

$$T(\varphi) = \frac{I_\tau}{I_0 \cos \varphi d\omega} \quad (2)$$

При відсутності зразка, встановивши труби гоніометра точно одна навпроти іншої, можна отримати початкову інтенсивність I_0 .

В процесі отримання цього значення, виявилось, що приймач не може реєструвати потоки такої інтенсивності. Виникла потреба в зменшенні інтенсивності пучка з подальшою можливістю відновити значення початкової інтенсивності. Для цього була застосована стопа світлофільтрів з відомими значеннями пропускання.

Просторовий кут $d\omega$ є константою і складає $1,35 \times 10^{-4}$ ср. Це просторовий кут, в якому фотоприймач реєструє світловий потік. В процесі роботи установка реєструє набір значень кутів (φ) та інтенсивностей (I_τ) світлових потоків, що пройшли крізь зразок, після чого розраховується індикатриса розсіяння.

Результати. Проведено виміри для кутів падіння пучка на зразок 0° (рис. 3) та 45° (рис. 4) для двох поляризацій (площини поляризації поляризатора та аналізатора паралельні) pp і ss.

Відмінність результатів для різних поляризацій може бути пов'язана з відмінністю френелівських коефіцієнтів пропускання при проходженні світла через плоску межу поділу двох середовищ із різними показниками заломлення (скло-повітря, повітря-скло).

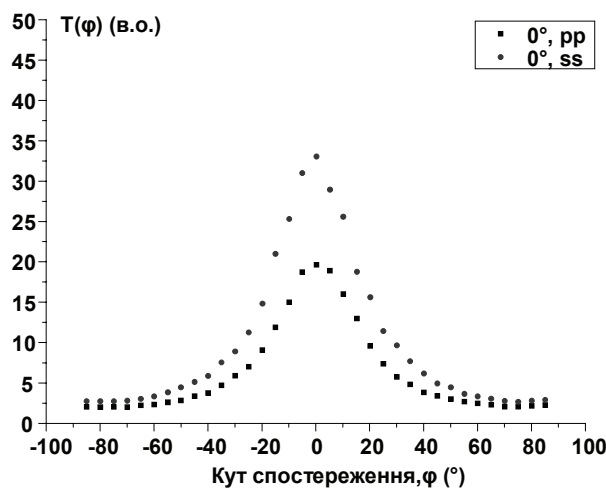


Рис. 1. Залежність абсолютних значень пропускання для молочного скла MC-19 від кута спостереження. Кут падіння пучка на зразок 0° , pp і ss поляризації

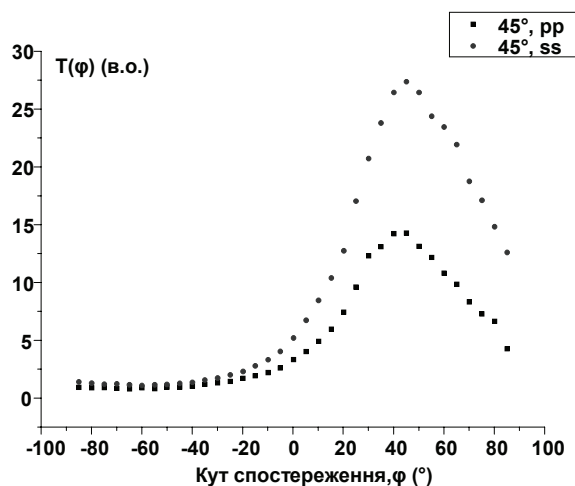


Рис. 2. Залежність абсолютних значень пропускання для молочного скла MC-19 від кута спостереження. Кут падіння пучка на зразок 45° , pp і ss поляризації

Так, для s-поляризації пропускання розраховується за формулою (3), а для p-поляризації – за формулою (4).

$$T_s = 1 - \frac{\sin^2(\theta_i - \theta_t)}{\sin^2(\theta_i + \theta_t)} \quad (3)$$

$$T_p = \frac{\sin 2\theta_i \sin 2\theta_t}{\sin^2(\theta_i + \theta_t) \cos^2(\theta_i - \theta_t)} \quad (4)$$

Отримані результати вказують на те, що для скла MC-19 індикатриса розіювання далека від такої, що відповідає закону Ламберта. Для ідеального Ламбертівського розсіювача, яскравість якого не залежить від напрямку спостереження, $BRDF = 1/\pi = 0,3183$. Чисельне порівняння експериментальних результатів з цим значенням потребує в рамках використаної методики визначення інтенсивності світлового потоку, який освітлює зразок. Отримані при цьому дані можна буде використати при створенні робочих фотометричних еталонів.

1. Иванов А.П. Оптика рассеивающих сред. – Минск: Наука и техника, 1969. – 592. 2. Ландсберг Г.С., Оптика, М., 1976. – 928 с. 3. Прядко А. Светотехнические материалы // "625" – 2005 – № 3. 4. Розенберг Г.В. Физические основы спектроскопии светорассеивающих веществ // Усп. физ. наук. – 1967 – Т. 91, в. 4 – с. 569–608 5. Хюлст ван де Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1961. – 536 с. 6. Шерклифф У. Поляризованный свет. – М.: Мир. 1965. – 264 с. 7. Addy Ngan, Fredo Durand and Wojciech Matusik. Experimental Analysis of BRDF

Models // Eurographics Symposium on Rendering – 2005. 8. Eustace L. Dereniak, Langford G. Brod, and John E. Hubbs. Bidirectional transmittance distribution function measurements on ZnSe//APPLIED OPTICS – 1982 – Vol. 21, No. 24 – P. 4421–4425. 9. Marilynne Andersen Light distribution through advanced fenestration systems//Building Research & Information – 2002 – 30(4), pp. 264–281 10. Stefan R. Sandmeier and Klaus I. Itten. A Field Goniometer System (FIGOS) for Acquisition of Hyperspectral BRDF

Data // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing – 1999 – Vol. 37, № 2 – P. 978–986 11. Victor P. Tishkovets, Elena V. Petrova, Michael I. Mishchenko. Scattering of electromagnetic waves by ensembles of particles and discrete random media//Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer – 2011 – 112 – P. 2095–2127.

Надійшла до редакції 28.06.12

УДК 538.951-405

В. Макара, член-кор. НАНУ, докт. фіз.-мат. наук., проф.,
С. Чорнобук, канд. фіз.-мат. наук, І. Прищенко, асп.

НЕЙТРОННО-ПОГЛИНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ ГАФНІЙ-БОР

Розглянуто металокерамічний матеріал на основі системи гафній-бор, як перспективний нейтронно-поглинаючий композит для використання в якості регулюючих стержнів ядерних реакторів. Синтезовано зразки різних складів. Проведено рентгеноструктурний, металографічний аналізи та досліджено мікротвердість і модуль Юнга отриманих зразків.

Discussed cermet material based on hafnium-boron system as a promising neutron-absorbing composite for use as control rods of nuclear reactors. Different compositions were synthesized. X-ray diffraction, metallographic analysis was carried out and investigated the microhardness and Young's modulus of the samples.

Вступ. Поглинаючий матеріал відрізняється від інших реакторних матеріалів тим, що маючи більший переріз поглинання нейтронів, не утворює при такому поглинанні нових нейтронів. До поглинаючих матеріалів зазвичай відносять ті, які мають переріз поглинання теплових нейтронів порядку 100 барн і більше.

Найбільш розповсюдженою формою використання поглинаючих матеріалів в ядерних реакторах є стержні керування. Функції стержнів керування полягають в запуску та зупинці реактора; в компенсуванні змін реактивності, обумовлених зміною густини сповільнювача чи теплоносія, вигоранням палива і т.п., в регулюванні рівня потужності.

В першій керованій ланцюговій реакції, яка була здійснена в Стегфілді 2 грудня 1942 р., використовувались регулюючі стержні, виготовлені з бористої сталі та кадмію [1]. З тих пір практично у всіх побудованих енергетичних та дослідницьких реакторах в якості матеріалів поглиначів використовуються сплави на основі срібла, бору, кадмію, Європію або гафнію.

Існує ряд елементів з великим перерізом захоплення нейтронів, які розглядають як матеріали, придатні для регулюючих стержнів. В таблиці 1 приведені такі матеріали та їх властивості. Як видно з таблиці 1, поєднання елементів часто більш ефективні, ніж окремі елементи [7]. Наприклад, якщо регулюючий стержень виготовлений зі сплаву Ag-In-Cd, то ядерні резонансні перерізи захоплення срібла та індія доповнюють один одного так, що нейтрони поглинаються в більш широкій області нейтронних енергій, а кадмій збільшує ефективність сплаву для поглинання теплових нейтронів. Звідси випливає, що сплав у якості регулюючого матеріалу набагато кращий, ніж кожний з трьох елементів окремо.

Гафній більш ефективний, ніж це випливає з даних про його переріз захоплення по відношенню до теплових нейтронів, завдяки своїй здатності поглинати нейтрони з більш високою енергією. Це явище, що називається резонансною енергією поглинання, майже вдвічі збільшує ефективність гафнію як матеріалу для поглинання нейтронів.

Крім того, властивості гафнію відносно мало змінюються під час його опромінення, тому що, коли атом гафнію поглинає нейтрон, зазвичай утворюється новий ізотоп гафнію з високою поглинаючою здатністю. Такий "опір" гафнію вигоранню досить цінний.

Нелегований гафній володіє комплексом фізико-хімічних та механічних властивостей, які дозволяють використовувати його для виготовлення органів регулювання,

призначених для довгої безремонтної експлуатації ядерних реакторів. Серед цих властивостей необхідно виділити:

- великий переріз поглинання теплових нейтронів, який майже не змінюється в процесі тривалого опромінення. Завдяки ядерному резонансу нові ізотопи гафнію, що утворюються при опроміненні, також мають значний переріз захоплення;

- великий опір корозії, що дозволяє на відміну від інших поглинаючих матеріалів використовувати його без захисної оболонки в контакт з водою та паром в активній зоні реактора;

- достатній рівень механічних властивостей для задоволення вимог, які висуваються до елементів органів регулювання;

- високий рівень термічної та радіаційної стійкості при тривалому опроміненні;

Таблиця 1. Якість матеріалів для регулюючих стержнів у порівнянні з гафнієм [7]

Матеріал	Кількість основних робочих елементів, % мас	Регулююча дія матеріалу по відношенню до гафнію
Бор – нержавіюча сталь	3,0 В ¹⁰	1,13
Бор – нержавіюча сталь	2,0 В ¹⁰	1,08
Бор – титан – гафній	1,0 В ¹⁰	1,00
Гафній	–	1,00
Срібло – індій – кадмій	75 Ag, 20 In, 5 Cd	1,03
Бор – нержавіюча сталь	0,97 В ¹⁰	0,97
Бор – титан	1,0 В ¹⁰	0,96
Оксид Європію – нержавіюча сталь	15 Eu ₂ O ₃	0,94
Індій	–	0,93
Срібло – кадмій	70 Ag, 30 Cd	0,92
Срібло	–	0,88
Кадмій	–	0,88
Гадоліній – титан	7,7 Gd	0,73
Оксид Європію – нержавіюча сталь	4,1 Eu ₂ O ₃	0,73
Оксид самарію – нержавіюча сталь	2,7 Sm ₂ O ₃	0,71
Сплав Haynes-25	–	0,66
Титан	–	0,30
Нержавіюча сталь (марка 304)	–	0,24
Алюміній (марка 28)	–	0,072
Циркалої-2	–	0,049

– технологічні властивості (механічна оброблюваність, зварюваність, можливість обробки тиском традиційними способами) дозволяють виготовляти з нього вироби практично будь-якої форми;

– порівняна доступність, так як гафній є побіжним матеріалом у виробництві цирконію [3].

Границя текучості гафнію при 315° С приблизно така ж як у циркалою-2, 1265 кГ/см². Завдяки такій міцності можна вибрати необхідну конструкцію гафнієвого стержня і гарантувати, що він не буде деформуватися в процесі роботи. Низький модуль пружності гафнію 984300 кГ/см² не впливає на якість стержня, тому що великі поперечні перерізи регулюючих стержнів зазвичай забезпечують необхідну жорсткість, що обмежує еластичність згину навіть довгих регулюючих стержнів [7].

Реакторні дослідження гафнію в якості поглинаючого матеріалу в російському реакторі ВВЕР-1000 дозволили отримати порівняльні характеристики зниження фізичної ефективності, обумовленого зміною ізотопного складу як у випадку комбінованих поглинаючих елементів, так і для повністю гафнієвих поглинаючих елементів [3, 2].

Переваги гафнію у порівнянні з традиційним матеріалом – карбідом бору проявляються при тривалому опроміненні – 40000 еф. год. В цих умовах зниження ефективності гафнію складає всього 15 %, в той час як для карбиду бору воно перевищує 50 %.

Однак при використанні гафнію в інших типах ядерних реакторів йому повинні бути притаманні інші механічні і корозійні властивості. Наприклад, в реакторах, що охолоджуються газом чи рідкими металевими охолоджувачами, при підвищених температурах необхідні стержні із матеріалу з вищою міцністю. Для того, щоб скористатися ядерними властивостями гафнію, необхідно застосовувати або різноманітні сплави гафнію, що мають необхідні механічні властивості і опір корозії, або тугоплавкі з'єднання гафнію.

Особливо цікавою є система гафній – бор, що пов'язано зі специфічними ядерними властивостями вказаних елементів. Бор – елемент з атомним номером 5 – має два стабільних ізотопи: В¹⁰ і В¹¹. Поглинання нейтронів у борі зумовлено ізоотопом В¹⁰. Переріз поглинання теплових нейтронів для В¹¹ менше 0,05 барн, тоді як для В¹⁰ він складає 3840 барн. Природний бор містить 19,8 ат. % В¹⁰. Поглинання нейтронів бором не супроводжується γ-випромінюванням і утворенням радіоактивних продуктів. Можливість використання бора як поглиначка повинна бути оцінена виходячи з його здатності утримувати гелій, який утворюється в (n, α)-реакції на В¹⁰. Бор – один із найбільш широко використовуваних в ядерних реакторах матеріалів-поглиначів. Він знайшов застосування в багатьох малих і великих реакторах в якості вигоряючого поглиначка, матеріалу поглинаючих стержнів і біологічного захисту завдяки високому перерізу поглинання для теплових нейтронів, порівняно відомій поведінці при опроміненні, доступності і відносно низькій вартості. Комбінування в дибориді гафнію 10,8 ваг. % бора з гафнієм, який має великий переріз поглинання, дозволяє вважати диборид перспективним поглинаючим матеріалом.

1. Методика отримання зразків. Зразки були отримані методом дугової плавки підготовленої шихти. Дугова плавка проводилась наступним чином. Спочатку готувались зразки для переплавки. Порошок гафнію дисперсністю <200 мкм змішувався в необхідних пропорціях з нанодисперсним порошком дибориду гафнію. Змішування проводилось в шаровому млині протягом 1 год. Потім отриману суміш компактували при температурі 1200–1400 °С під тиском 100 МПа. Отримані зразки мали форму циліндрів діаметром 15 мм і висотою 10 мм. Потім отримані заготовки поміщали в дугову піч і

піддавали переплавці в середовищі аргону. Струм дуги коливався в межах 700–900 А.

1. Вивчення фазового складу та структури композитів. Було встановлено, що в процесі плавлення шихти суміші Hf і HfB₂ між її компонентами протікає хімічна реакція, результатом якої є зникнення HfB₂ і утворення монобориду гафнію. Таким чином, формується металокерамічний матеріал складу Hf – HfB.

За описаною вище методикою було виготовлено 5 партій зразків з різним вмістом компонент.

Фазовий склад зразків та їх кристалічну структуру вивчали за допомогою рентгенівських методів. Дифрактограми компактних зразків одержували за допомогою мідного фільтрованого випромінювання на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2, 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Дифрактограми записували в дискретному режимі: крок сканування 0,05°, час експозиції у кожній точці 3–5 с. Кутовий інтервал реєстрації дифракційних відбиттів (2θ) для фазового аналізу становив 15–10°.

Металографічний аналіз компактних зразків проводили на металографічному мікроскопі МИМ-8.

Структуру травлених шліфів та морфологію поверхонь руйнування зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу ULNRA Plus (Carl Zeiss SMT/NTS).

В таблиці 2 представлено фазовий склад шихти та зразків після дугової плавки (на рисунку 1 вказано положення досліджуваних матеріалів на фазовій діаграмі).

Таблиця 2. Склад зразків серії Hf – HfB

№ зразка	Склад шихти, % (мас.)		Фазовий склад зразків після аргонно-дугової плавки за результатами рентгенівського аналізу, % (ваг.)	
	Hf	HfB ₂	Hf	HfB
1	96,4	3,6	93,3	6,7
2	95	5	90,5	9,5
3	91,7	8,3	84,3	15,7
4	90	10	81	19
5	85	15	71,5	28,5

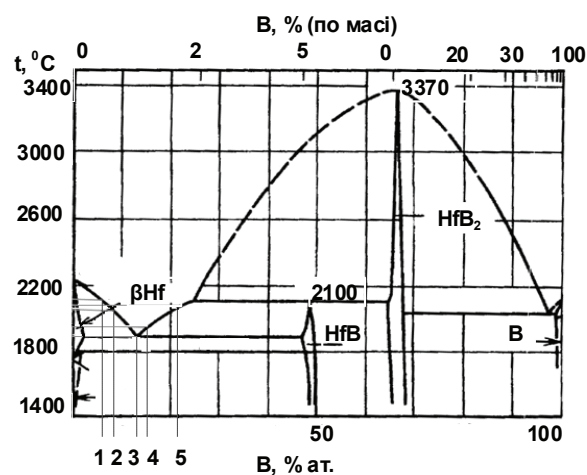


Рис. 1. Діаграма стану системи Hf – B [8]

За даними металографічного аналізу, при вмісті HfB близько 16 % (ваг.) утворюється матеріал зі структурою евтектичного типу рисунку 2 б з температурою евтектики ~1900 °С. При збільшенні вмісту бориду гафнію в композиті формується матеріал з матричною структурою: в металевій матриці рівномірно розміщені керамічні включення монобориду гафнію рисунку 2 г.

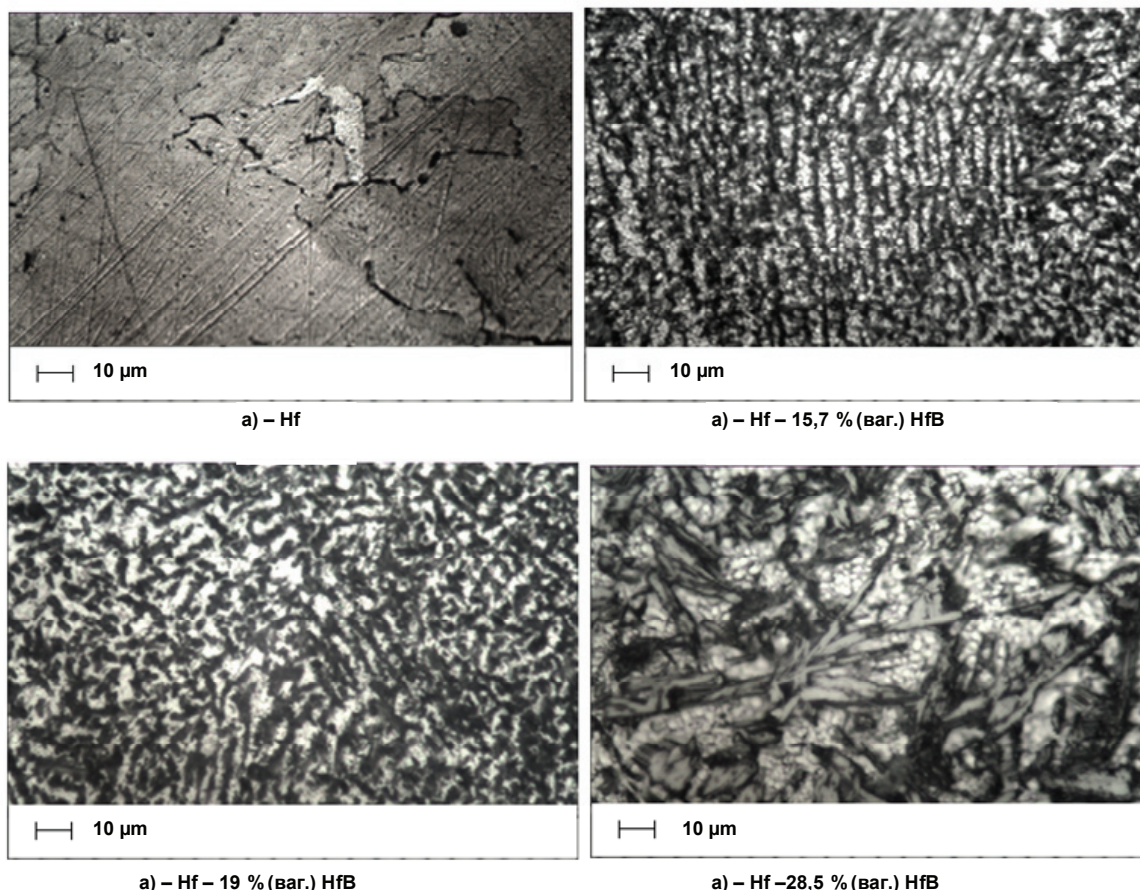


Рис. 2. Структура металокерамічних матеріалів Hf – HfB

Моноборид гафнію структурується у вигляді голкоподібних включень довжиною від кількох до десятків мікрон і товщиною від 50 нм, які рівномірно розподілені в металевій гафнієвій матриці. Ці включення можуть формувати пучки, товщиною до декількох мікрон рисунок 3. За даними рентгеноструктурного аналізу таблиця 3, в отриманих матеріалах параметри ґратки гафнію ($a = b = 3,2029 \text{ \AA}$, $c = 5,0819 \text{ \AA}$) суттєво завищені в порівнянні з відповідними значеннями для чистого гафнію ($a = b = 3,1940 \text{ \AA}$, $c = 5,0520 \text{ \AA}$). Вказаний факт свідчить про утворення в даній системі твердого розчину бору в гафнії (границя розчинності бору в гафнії складає 2 ат. % [6]). Моноборид гафнію має орторомбічну ґратку типу B27 з параметрами $a = 6,5220 \text{ \AA}$, $b = 3,2413 \text{ \AA}$, $c = 4,9324 \text{ \AA}$, незважаючи на те, що в даній системі енергетично вигіднішою є кубічна ґратка B1. Формування кристалічної ґратки орторомбічного типу, скоріш за все, пов'язано з наявністю домішок вуглецю та кисню [6]. За даними локального рентгеноспектрального мікроаналізу до складу отриманих матеріалів входить 0,4 % (ваг.) вуглецю і 0,6 % (ваг.) кисню.

2. Вимірювання мікротвердості та модуля Юнга.

Індентування проводилось з використанням пірамідки Віккерса при навантаженні 50 г. Розрахунок мікротвердості та модуля Юнга проводився за отриманими P–h діаграмами [4, 5].

Мікротвердість отриманих матеріалів збільшується зі збільшенням вмісту монобориду в них, причому при вмісті HfB 30 % ваг. мікротвердість зростає в 4 рази у порівнянні з чистим гафнієм рисунок 4 а. Таке суттєве підвищення мікротвердості гафнію може бути пов'язане, з одного боку, з утворенням твердого розчину бору в гафнії, а з іншого – з дисперсійним зміцненням металеві

вої матриці керамічними включеннями. Модуль пружності веде себе подібним чином, що пов'язано з однаковими механізмами впливу дисперсної фази як на мікротвердість, так і на модуль Юнга рисунок 4 б.

Таблиця 3. Параметри ґраток сполук системи Hf – B до і після аргоново-дугової плавки

№ зразка	Стан	Сполука	Тип структури	Параметри ґратки, Å		
				a	b	c
Вихідний	До переплавки	Hf	P63/mmc	3,1940	3,1940	5,0520
		HfB ₂	P6/mmm	3,1417	3,1417	3,4756
1	Після переплавки	Hf	P63/mmc	3,1978	3,1978	5,0789
		HfB	Pnma	6,5175	3,2332	4,9301
2		Hf	P63/mmc	3,2029	3,2029	5,0819
		HfB	Pnma	6,5220	3,2413	4,9324
3		Hf	P63/mmc	3,2064	3,2064	5,0833
		HfB	Pnma	6,5286	3,2445	4,9367
4		Hf	P63/mmc	3,2106	3,2106	5,0858
		HfB	Pnma	6,5317	3,2309	4,9405
5		Hf	P63/mmc	3,2275	3,2275	5,1019
		HfB	Pnma	6,5347	3,2515	4,9428

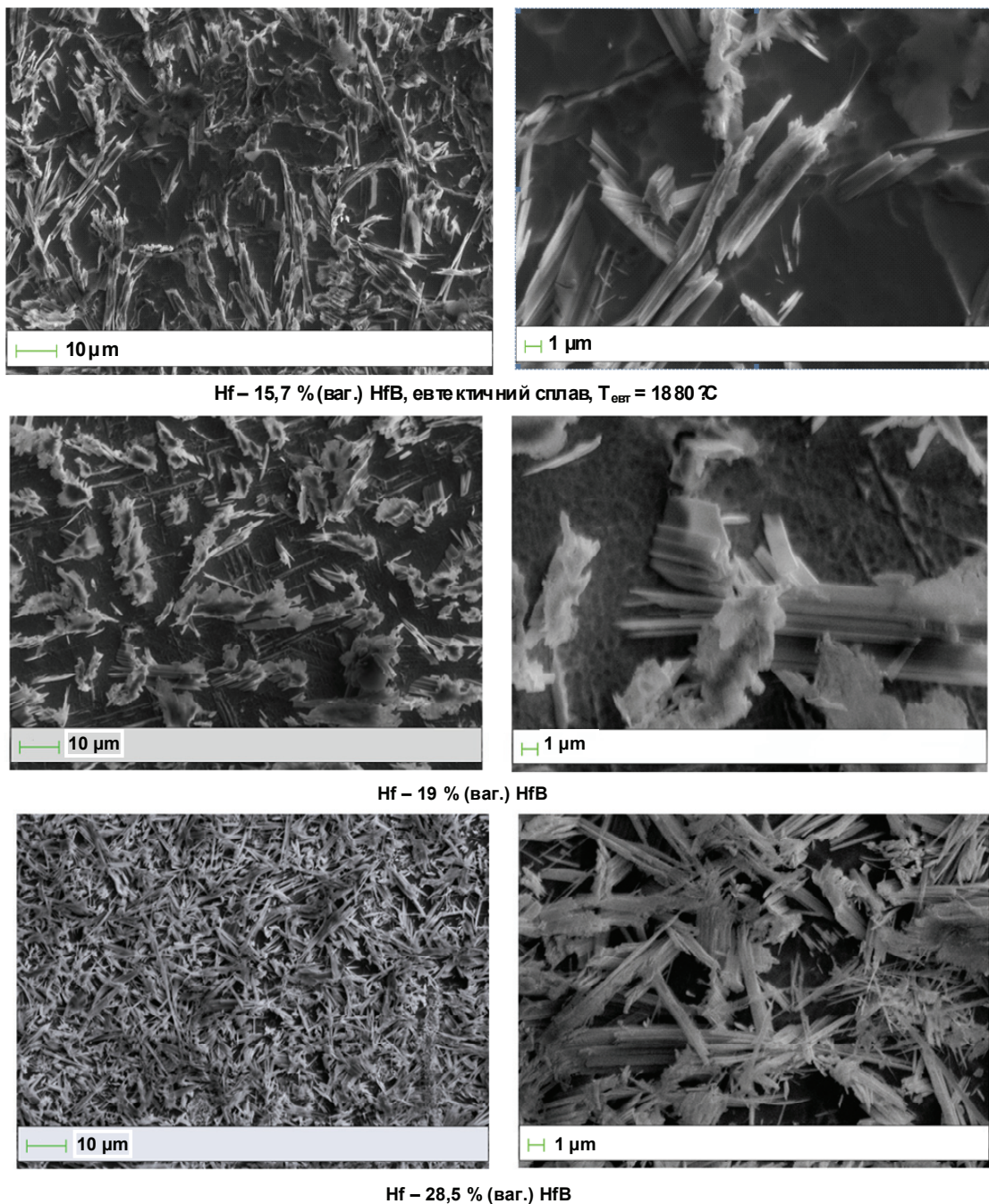


Рис. 3. Елементи структури матеріалів системи Hf – HfB за даними електронної мікроскопії

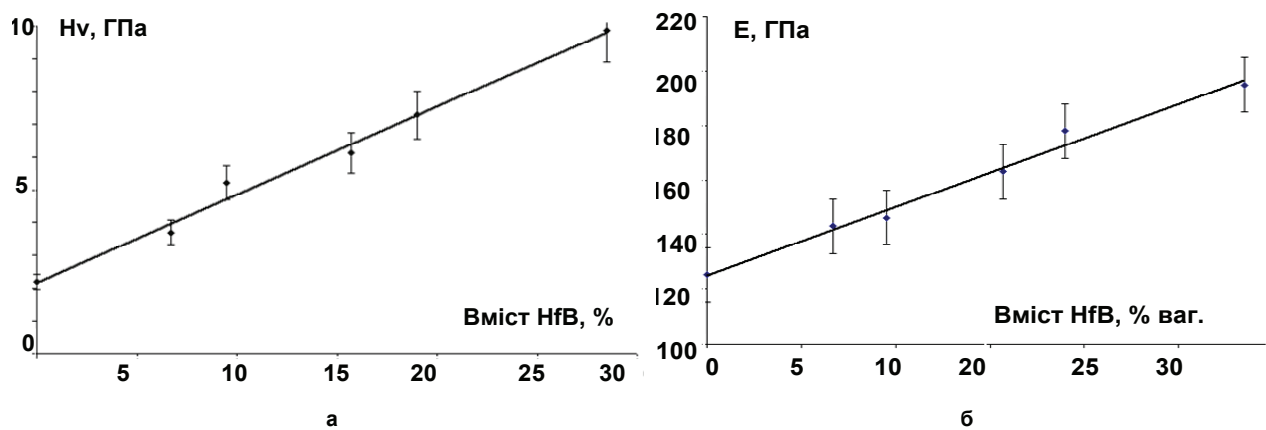


Рис. 4. Залежності мікротвердості (а) та модуля Юнга (б) (отримані методом індентування) матеріалу Hf – HfB від вмісту бориду гафнію

Висновки. Було показано доцільність дослідження властивостей металокерамічного композиту системи гафній-бор, як перспективного матеріалу для ядерної енергетики. Отримано ряд зразків різного складу і досліджено їх фазовий склад, морфологію травленої поверхні і відповідні кожному зразку значення мікротвердості і модуля Юнга. Показано, що мікротвердість отриманих матеріалів збільшується зі збільшенням вмісту монобориду в них, причому при вмісті HfB 30 % ваг. мікротвердість зростає від 2,2 ГПа до 9,4 ГПа, а модуль Юнга від 140 ГПа до 210 ГПа.

1. Андерсон В.К. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов / Под ред. Арабея Б.Г. і Чепунова В.В. – М., 1965.

УДК 548:539.32, 534.222.2

2. Рисованный В.Д., Клочков Е.П., Косенко В.М., и др. Структурные повреждения металлического гафния при реакторном облучении // Радиационное материаловедение, Харьков, 1991. – Т. 8. 3. Шиков А., Бочаров О. Что может гафний // Металлы Евразии. – М., №5, 2005. 4. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic module using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – № 6. – P. 1564–1583. 5. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic module using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. – 1992. – № 6. – P. 1564–1583. 6. Rudy E., Benesovsky F. Investigations in the Systems: Hafnium – Boron – Carbon and Zirconium – Boron – Carbon // Monatsh. Chem. – 1961. – № 92, P. 415–441. 7. Металлургия гафния / Под ред. Томаса Д.Е. и Хейса Е.Т. – М., 1967. 8. Диаграммы сосотояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Лякишева Н.П. – М., 1996. – Т. 2.

Надійшла до редакції 15.09.12

А Онанко, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.

АВТОМАТИЗОВАНА СИСТЕМА АНАЛІЗУ ВИМІРЮВАНЬ УЛЬТРАЗВУКОВИХ ШВИДКОСТЕЙ

Розглядаються програмно-алгоритмічні засоби автоматизованої системи чисельного аналізу даних ультразвукових вимірювань параметрів анізотропії швидкостей для експрес-обробки, які забезпечують урахування впливу неоднорідності складу і будови текстур SiO_2 та їх упорядкованості. Одержані пружні постійні C_{mn} SiO_2 , які свідчать про те, що пружна симетрія ромбічна, а не поперечно-ізотропна.

The programmatic-algorithmic methods of the numerical analysis automated system of anisotropy parameters ultrasound measurements of velocities are examined for express-treatment, which provide the account of influence composition heterogeneities and texture structure of SiO_2 and their ordering. The elastic constants C_{mn} of SiO_2 are determined, which testify that elastic symmetry is rhombic, but not transversal-isotropic.

Вступ. Анізотропія швидкостей пружних хвиль V розглядається як один із найбільш інформативних параметрів релаксацийних процесів. Разом з тим, експериментальні дослідження і чисельний аналіз параметрів анізотропії ультразвукових (УЗ) досліджень швидкостей пружних хвиль зв'язаний із значними труднощами. При дослідженнях необхідно, насамперед, розрізняти вплив неоднорідності складу і будови текстур та їх упорядкованості. Розповсюдження УЗ пружних хвиль супроводжується розсіюванням і поглинанням, яке залежить від частоти f і спричиняє спотворення акустичних імпульсів внаслідок скінченної ширини їх спектру та ускладнює вимірювання фазових швидкостей V пружних хвиль [1–3].

Результати і їх обговорення. У роботі розглядається автоматизована система (АС) чисельного аналізу і візуалізації даних УЗ вимірювань параметрів анізотропії швидкостей V пружних хвиль. На рис. 1 представлено принципову схему алгоритму роботи АС чисельного аналізу і візуалізації даних УЗ вимірювань параметрів анізотропії швидкостей V пружних хвиль. Результати вимірів оброблялися за допомогою АС системи чисельного аналізу і візуалізації даних УЗ вимірювань параметрів анізотропії швидкостей V пружних хвиль, опис якої наведено нижче. На рис. 2 представлено принципову схему алгоритму розрахунку осередненої і флуктуаційної складової ефективного акустичного тензору μ_i та типу симетрії текстури N .

Пружні постійні C_{mn} SiO_2 змінюються в широких межах. На рис. 3 представлено принципову схему алгоритму обчислення матриці пружних постійних C_{mn} , флуктуаційної складової та перевірка гіпотези значимості відхилення пружних постійних від 0 $C_{mn} \neq 0$.

На рис. 4 представлено принципову схему алгоритму розрахунку параметрів анізотропії (азимутальної залежності фазової швидкості V і модуля променевої швидкості V_n ; кута відхилення вектору пружних зміщень $\bar{U}$ від напрямку хвильової нормалі $(\bar{U}, \bar{n})$; диференціального коефіцієнту пружної анізотропії A_d).



Рис. 1. Принципова схема алгоритму роботи автоматизованої системи чисельного аналізу і візуалізації даних ультразвукових вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль

Експеримент. На каменерізному станку були виготовлені зразки SiO_2 у вигляді кубобомбододакедрів, розміром $L = 30 \times 30 \times 30$ мм³. Забезпечувалася паралельність відповідних пар граней не гірше $\parallel \leq \pm 0,015$ мм. Орієнтація напрямків вимірів – з точністю $\Delta\alpha = \pm 1,5^\circ$. Стандартними методами визначалася щільність ρ зразків SiO_2 . Фазові швидкості V об'ємних пружних хвиль одержані за допомогою імпульсної установки для УЗ вимірювань швидкостей V на частоті $f \approx 1670$ кГц. Як п'єзовипромінювач і приймач повздовжніх і поперечних мод використовувалася п'єзокварци відповідної поляризації. Точність визначення фазових швидкостей повздовжніх та поперечних мод $\Delta V/V \approx 0,5$ % [4–5].



Рис. 2. Принципова схема алгоритму розрахунку осередненої і флуктуаційної складової ефективного акустичного тензору μ_{ij} та типу симетрії текстури N

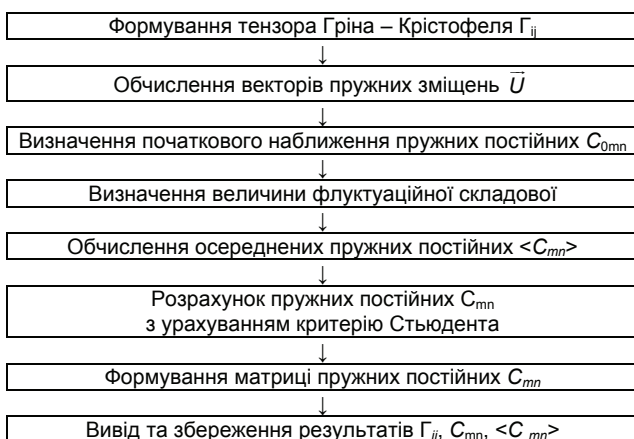


Рис. 3. Принципова схема алгоритму обчислення матриці пружних постійних C_{mn} , флуктуаційної складової та перевірка гіпотези значимості відхилення пружних постійних C_{mn} від 0

Результати досліджень. Швидкості об'ємних пружних хвиль V , акустичні константи μ_{ij} і пружні постійні C_{mn} SiO_2 змінюються в широких межах. Це зв'язано з наявністю пор і мікротріщин. Встановлено, що інтегральний коефіцієнт акустичної анізотропії SiO_2 змінюється 7,17 % < A_μ < 13,62 %, складаючи в середньому $A_\mu \approx 10,33$ %. Стереопроєкції параметрів пружної анізотропії були розраховані для SiO_2 і представлені на рис. 5–8. На рис. 5 представлено стереопроєкції азимутальної залежності квазіповздовжньої швидкості $V_{||}$ в SiO_2 (ізолінії – в км/с).

Пружна анізотропія відображає історію деформації зразків SiO_2 . Досліджувані деформовані зразки SiO_2 мають виражену впорядкованість будови, яка призводить до ще більш вираженої анізотропії пружних хвиль. Анізотропія і впорядкованість структурних елементів SiO_2 – взаємопов'язані фундаментальні властивості, що відображають деформаційні процеси їх формування і перетворення. Пружна симетрія середовища накладає жорсткі обмеження на характер азимутальної залежно-

сті параметрів анізотропії пружних хвиль. На рис. 6 представлено стереопроєкції різниці квазіпоперечних швидкостей $\Delta V_\perp = V_{\perp 1} - V_{\perp 2}$ в SiO_2 (ізолінії – в км/с).



Рис. 4. Принципова схема алгоритму розрахунку параметрів анізотропії гірської породи (азимутальної залежності фазової швидкості $\bar{V}$ і модуля променевої швидкості V_n ; кута відхилення вектору пружних зміщень $\bar{U}$ від напрямку хвильової нормалі $(\bar{U}, \bar{n})$; диференціального коефіцієнту пружної анізотропії A_d)

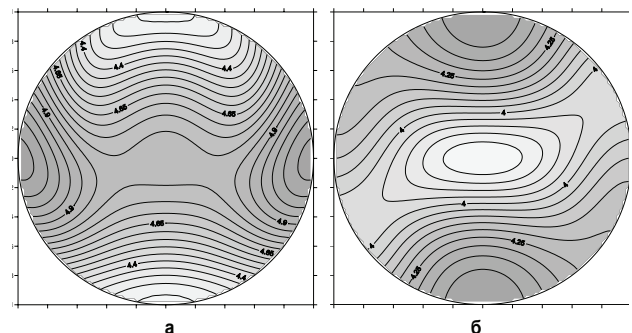


Рис. 5. Стереопроєкції азимутальної залежності квазіповздовжньої швидкості $V_{||}$ в SiO_2 : а) Лу-9; б) Лу-15

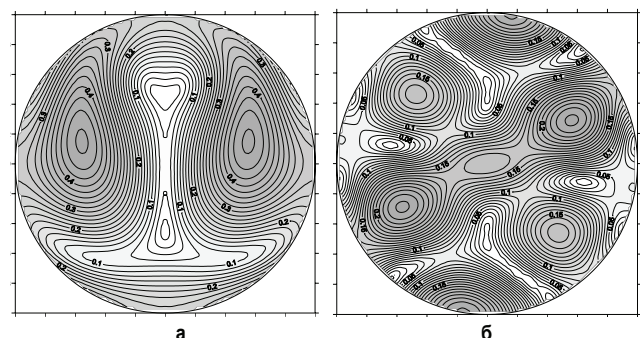


Рис. 6. Стереопроєкції різниці квазіпоперечних швидкостей $\Delta V_\perp = V_{\perp 1} - V_{\perp 2}$ в SiO_2 : а) Лу-9; б) Лу-15

Результати математичного моделювання. Найбільш інформативним параметром анізотропії є диференціальний коефіцієнт пружної анізотропії A_d , величина якого характеризує відхилення текстури від найближчого до нього ізотропного середовища. За допомогою цього коефіцієнта можна порівняти анізотропію пружних середовищ різної симетрії. Вказівні поверхні параметрів

анізотропії представляють у вигляді стереопроєкцій ізоліній. Ця поверхня дає вичерпуючі уявлення про просторові зміни параметрів анізотропії об'ємних пружних хвиль і відображає вплив симетрії. На рис. 7 представлено стереопроєкції диференціального коефіцієнта пружної анізотропії A_d SiO_2 (ізолінії – в %).

Експериментально встановлено, що більшість досліджуваних зразків є пружноанізотропними. Величина коефіцієнта пружної анізотропії змінюється $7,17\% < A_d < 13,62\%$. Особливо суттєвий вплив на величину коефіцієнта пружної анізотропії A_d робить просторовий збіг напрямків орієнтації структурних елементів. Перш за все, кристалграфічної орієнтації і орієнтації зерен по формі разом з орієнтацією мікротріщин. Анізотропія досліджуваних зразків SiO_2 обумовлена текстурними особливостями. Ця анізотропія усклад-

нюється накладеною упорядкованою мікротріщинуватістю [6–9]. На рис. 8 представлено стереопроєкції кута відхилення вектору пружних зміщень $\bar{U}$ від напрямку хвильової нормалі $(\bar{U}, \bar{n})$ в SiO_2 (ізолінії – в градусах).

Одержані данні пружних постійних C_{mn} SiO_2 дозволяють зробити висновки відносно симетрії їх текстур. Симетрія SiO_2 ромбічна (9 C_{mn}). При цьому деякі з C_{mn} незначно відрізняються від 0. Текстури SiO_2 можна віднести до класу планальних або аксіальних текстур. Поперечно – ізотропна апроксимація пружної анізотропії SiO_2 є наближенням. Вибір наближення пружної симетрії накладає жорсткі обмеження на азимутальні залежності всіх без виключення параметрів анізотропії об'ємних пружних хвиль, розщеплення поперечних хвиль і поляризаційні ефекти.

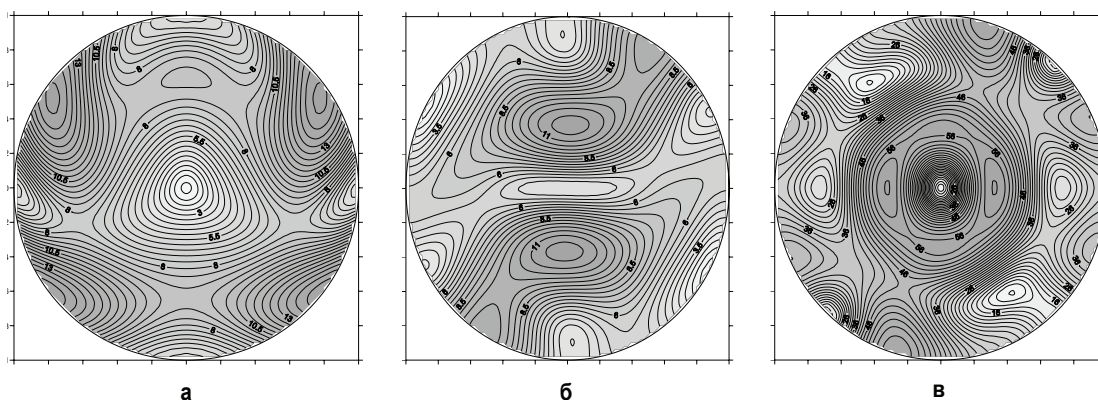


Рис. 7. Стереопроєкції диференціального коефіцієнта пружної анізотропії A_d SiO_2 : а) Лу-9; б) Лу-15; в) Лу-37

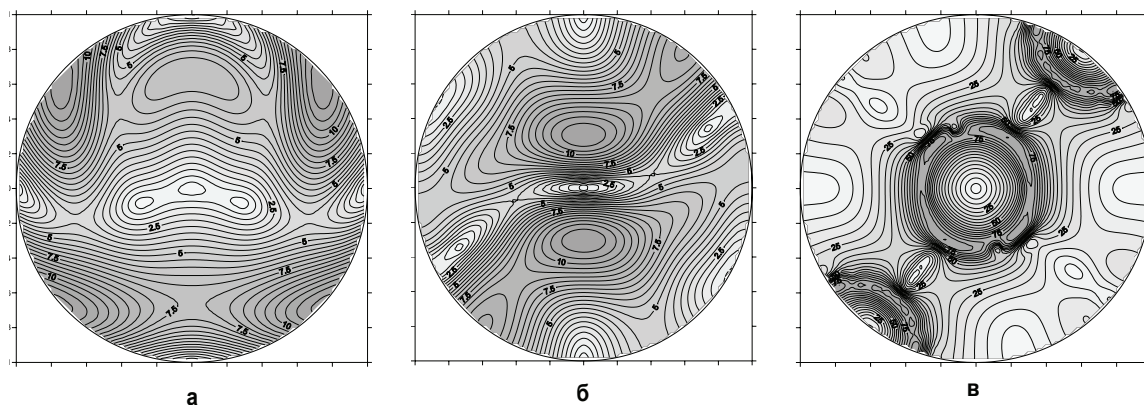


Рис. 8. Стереопроєкції кута відхилення вектору пружних зміщень $\bar{U}$ від напрямку хвильової нормалі $(\bar{U}, \bar{n})$ в SiO_2 : а) Лу-9; б) Лу-15; в) Лу-37

Висновки. Таким чином, розроблена АС чисельного аналізу і візуалізації даних УЗ вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль може використовуватись для експрес-обробки експериментальних значень фазових швидкостей квазіповздовжної $V_{||}$, "швидкої" $V_{\perp 1}$ і "повільної" $V_{\perp 2}$ квазіпоперечних хвиль та щільності ρ . Розглядаються програмно-алгоритмічні засоби АС чисельного аналізу і візуалізації даних УЗ вимірювань параметрів анізотропії швидкостей пружних хвиль, які забезпечують урахування впливу неоднорідності складу і будови текстур та їх упорядкованості.

Одержані пружні постійні C_{mn} SiO_2 , які свідчать про те, що пружна симетрія ромбічна, а не поперечно – ізотропна. Показано, що для SiO_2 також характерні явища акустичного двопроменезаломлення, поляризаційні ефекти і сингулярна поведінка векторів пружних змі-

щень $\bar{U}$ навколо акустичних осей, які не збігаються з напрямками осей симетрії текстур.

1. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев, 1982. 2. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М., 1985. 3. Александров К.С., Продайвода Г.Т. Анизотропия упругих свойств минералов и горных пород. – Новосибирск, 2000. 4. Онанко А.П. Влияние опромещения на квазивну поверхность пружно-непружного тела сплаву $\text{Ag}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ // Вісник Київського ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 2010. – № 3. – С. 273–276. 5. Онанко А.П. Влияние водню на квазивну поверхность непружно-пружного тела сплаву $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 253–261. 6. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М., 1975. 7. Криштал М.А., Головин С.А. Внутреннее трение и структура металлов. – М., 1976. 8. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. – М., 1976. 9. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.П. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев, 2001.

Надійшла до редакції 08.02.12

METHOD FOR THE DERIVATION OF NONLINEAR EVOLUTION EQUATIONS IN LAYERED STRUCTURES (NEELS): AN EXAMPLE OF NONLINEAR WAVES IN GYROTROPIC LAYERS

МЕТОД ДЛЯ ВИВЕДЕННЯ НЕЛІНІЙНИХ ЕВОЛЮЦІЙНИХ РІВНЯНЬ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ (НЕРШС): ПРИКЛАД НЕЛІНІЙНИХ ХВИЛЬ В ГІРОТРОПНИХ ШАРАХ

An effective method for the derivation of nonlinear evolution equations in layered structure (NEELS) is presented. NEELS is designed for derivation of reduced 2D (2+1) evolution equation for the pulses with narrow or moderate spectrum width in the systems possessing a weak nonlinearity. The method is applicable to the waveguide propagation of nonlinear waves of different physical nature and allows to account for, in very natural way, both volume and surface nonlinearities. An advantage of the present method is the use of the most general wave characteristics in the layered structures, such as total energy flow, dispersion and group velocity. As a result, the region of applicability of this method encompasses virtually all nonlinear waves of different physical nature in many types of possible nonlinear structures. In this paper we present the version of the method for electro-magnetic/magnetostatic waves in gyrotropic layered structures (ferrite films). The method is generalized to the nonlinear waves in a media with spatial dispersion. Another important feature is the ability to consider higher linear and nonlinear effects such as nonlinear dispersion and diffraction, etc. Numerical simulations show that higher nonlinear effects may significantly influence on the propagation of pulses and formation of nonlinear wave structures.

Представлений ефективний метод отримання нелінійних еволюційних рівнянь для хвиль в шаруватих середовищах (НЕРШС). НЕРШС призначений для виведення 2D (2+1) редукованих еволюційних рівнянь для імпульсів з вузьким або помірним спектром в системах зі слабкою нелінійністю. Метод застосовний до хвильоводного поширення нелінійних хвиль різної фізичної природи і дозволяє врахувати, в дуже природний спосіб, як об'ємні так і поверхневі нелінійності. Перевагою даного методу є застосування найбільш загальних характеристик хвиль в шаруватих структурах, таких як повний потік енергії, дисперсія та групова швидкість. В результаті, область застосовності цього методу охоплює практично всі нелінійні хвилі різної фізичної природи в багатьох типах можливих нелінійних структур. У даній роботі метод ілюструється на прикладі нелінійних електромагнітних/магнітостатичних хвиль в шаруватих гіротропних середовищах (феритових плівках). Крім того, метод поширений на нелінійні хвилі з просторовою дисперсією. Іншою важливою особливістю є можливість врахування вищих лінійних і нелінійних ефектів, таких як нелінійна дисперсія та дифракція. Чисельні розрахунки показують, що вищі нелінійні ефекти можуть суттєво впливати на поширення імпульсів і формування нелінійних хвильових структур.

Introduction

Waves in ferrite films is rather a traditional object of studying wave phenomena [1]. Nevertheless magnetostatic and electromagnetic waves in ferrite-dielectric structures still attract high interest and a tendency to increase of operation frequency is observed clearly [2]. These waves possess a vast variety of very interesting features including anisotropy, possibilities, connected with thin film technologies and a controllability, surface and boundary nonlinearities [3-6], new types of structures including ferrite- left-handed materials [7], new (for ferrites) types of nonlinear excitations such as kinks and breathers [8] and a possibility of bifurcations [9]. A few methods have been proposed before for derivation of nonlinear reduced equations for magnetostatic waves (MSW) in ferrite films. For example, in the paper [10], the method of nonlinear expansion of the dispersion equation was used; in the paper [11], Hamiltonian formalism was applied, while in [12] reductive perturbation method was used for the waves in ferrite films. All of these methods are very specific for each physical structure, very time-consuming, while one need to account for even linear boundary conditions and do not give any possibility to derive terms describing boundary nonlinearities in very clear and simple way. Nevertheless, we present here the new method. The reason is that we believe that this method for nonlinear waves in layered structures is uncomparably more effective than known methods and much more universal. This is connected, in particular, with the following features of the proposed method. (1) Like other methods of slowly varying amplitudes, this method also starts with consideration of the linear problem. In distinction to the previous methods [10-12] etc., the method is based on the general and clear physical wave characteristics such as energy density and flow and group velocity; and, at the same time, all nonlinear

terms are presented in the physically obvious form of "overlapping integrals" determined by the eigenfunctions of the linear problem with the corresponding transverse distributions of the wave fields. (2) The method gives the possibility to reveal directly nonlinearities [13, 14] in the boundary conditions, which should result sometimes in even larger contributions to the total nonlinearity from the surface effects, than due to the volume nonlinearity [13, 14]. (3) This method allows to consider the media with spatial dispersion. In particular equations for ferrite films with exchange interaction are included now into the general context of NEELS. (4) This method is rather general and can be applied also for other (layered) nonlinear structures such as ferrite-paraelectric, layered plasma, metamaterials including bi-anisotropic media and layered metamaterials with active inclusions/metamolecules [15, 16] etc. Finally, this method is the generalization and farther development of the method developed and used in [13, 14, 17-24], and effects of spatial dispersion, retardation, parametric coupling, higher-order nonlinearities (namely, nonlinear diffraction and dispersion with application to gyromagnetic layered structures) will be presented and rather general approach for inclusion of surface nonlinearities in layered structures will be outlined.

Backward volume MSW in longitudinally magnetized ferrite films

Consider a pulse of magnetostatic waves (MSW) [1], launched from the input antenna into ferrite film. In the linear approximation magnetostatic potential ϕ_i and components of magnetic field $\vec{h}_i = -\vec{\nabla}\phi_i$ and magnetization $\vec{m}$ are proportional to the common multiplier $\exp[i(\omega t - k_z z - k_y y)]$, where ω is the frequency, $k_z = k \cos \theta$, $k_y = k \sin \theta$ are the components of wavevector of the MSW, axis X is directed normally to the ferrite

film, θ is the angle between the directions of the wave propagation and external magnetic field (z) and index "1" hereafter is used for denotation of the linear field. For the linear backward volume magnetostatic waves (BVMSW) [1], $\theta = 0$. The method is based on the set of Maxwell and Landau-Lifshitz equations with inclusion of exchange interaction [1]. Slowly varying amplitude for the main mode of the BVMSW in ferrite film with weak nonlinearity is introduced and procedure, analogous to the derivation of Poynting relationship (energy law conservation) is used. An excitation of zero and second harmonics is taken into account, using appropriate (nonlinear) boundary conditions (details of this procedure are not presented here). Parametric interaction [18, 19, 23, 24] of two counter propagating BVMSWs with equal frequencies and wavenumbers in the presence of longitudinal pumping field, having almost spatially homogeneous amplitude and double frequency (2ω), is included into the formulation of the NEELS, for generality. As a result, the following equation is obtained, which describes differential form of NEELS:

$$\partial / \partial x_i P_i + \partial / \partial t W_{1,l} = F_{NL1} + F_{PAR}, \quad (1)$$

Here the summation by repeating indices ($i = x, y, z$ in the first term) is supposed,

$$\begin{aligned} P_i &= 1 / (4\pi) \text{div} \{ [\phi_{1l} \vec{b}_i] + [\phi_{1l} \vec{b}_i] \}_i + \\ &+ \alpha [(\partial m_{1x} / \partial t)(\partial m_{1lx} / \partial x_i) + (\partial m_{1lx} / \partial t)(\partial m_{1x} / \partial x_i) + \\ &+ (\partial m_{1y} / \partial t)(\partial m_{1ly} / \partial x_i) + (\partial m_{1ly} / \partial t)(\partial m_{1y} / \partial x_i)], \\ W_{1,l} &= 1 / (4\pi) (\varepsilon \vec{e}_i \vec{e}_i + \vec{h}_i \vec{h}_i) + \\ &+ (4\pi \omega_H / \omega_M) (m_{1x} m_{1lx} + m_{1y} m_{1ly}) + \\ &\alpha [(\partial m_{1x} / \partial x_i)(\partial m_{1lx} / \partial x_i) + \\ &+ (\partial m_{1ly} / \partial x_i)(\partial m_{1y} / \partial x_i)] + \beta_S (m_{1x} m_{1lx}), \\ F_{NL1} &= -i \omega \{ (4\pi \gamma / \omega_M) [m_{1ly} (\delta m_{x11} + \delta m_{x12}) + \\ &+ m_{1lx} (\delta m_{y11} + \delta m_{y12}) + h_{1z} (m_{1z} + m_{2z})] \}, \\ F_{PAR} &= \gamma h_0 (h_{1ly} m_{2lx} - h_{1lx} m_{2ly}) \end{aligned} \quad (2)$$

γ is the gyromagnetic ratio, $\omega_{H,M}$ are cyclotron frequency γH_0 and $4\pi \gamma M_0$, respectively, H_0 and M_0 are bias magnetic field and saturation magnetization, respectively (for YIG, $4\pi M_0 = 1750$ Oe [1]). "Signal" and "idle" waves (excited due to parametric interaction) are denoted by indices "1" and "2", respectively, $\vec{m}$ and $\vec{b}$ are magnetization and magnetic inductance of the corresponding waves. Equation (2) describes the evolution of the 1st (signal) wave, and analogous equation can be written for the idle wave. Indexes "1l" and "2l" mean corresponding linear waves (without slowly varying amplitudes) with the field distribution in the X direction (normal to the ferrite film), characterizing the main linear BVMSW mode. Index "4" means the wave with the same frequency and field distribution in the X direction as the linear mode. In addition, wave with index "1" has an amplitude, varying slowly in time and spatial directions Y and Z (lying in the plane of ferrite film). The term F_{PAR} describes parametric interaction [1, 18, 19, 23, 24] of the signal and idle waves, h_0 is amplitude of magnetic parametric pumping field, which is directed along axes Z, supposed to be practically homogeneous (in the scale of MSW wavelength) in space and has frequency 2ω . α is the exchange constant of the ferrite, β_S characterizes surface uniaxial anisotropy (while the axes is supposed to be directed along X direction), $\beta_S = \beta_{S+} \delta(x - L/2) + \beta_{S-} \delta(x + L/2)$,

$\beta_{S\pm}$ are surface anisotropy constants. $x = \pm L/2$ correspond to ferrite film surfaces, L is the ferrite film thickness, $\delta(x \pm L/2)$ are delta-functions. We ignore here any effect of a volume anisotropy and put hereafter $\beta_{S+} = \beta_{S-} = \beta_{S0}$. The term F_{NL1} describes nonlinearity acting upon the wave 1 including (1) self-interaction described by the terms

$$\delta m_{x11} = \gamma (\tilde{h}_{y1} m_{z1} - \tilde{h}_{z1} m_{y1})^{(1)}, \quad \delta m_{y11} = \gamma (\tilde{h}_{x1} m_{z1} - \tilde{h}_{z1} m_{x1})^{(1)} \quad (3)$$

and (2) cross-interaction with the wave 2 described by the terms

$$\begin{aligned} \delta m_{x12} &= \gamma (\tilde{h}_{y2} m_{z1} - \tilde{h}_{z2} m_{y1})^{(1)} + \gamma (\tilde{h}_{y1} m_{z2} - \tilde{h}_{z1} m_{y2})^{(1)}; \\ \delta m_{y12} &= \gamma (\tilde{h}_{x2} m_{z1} - \tilde{h}_{z2} m_{x1})^{(1)} + \gamma (\tilde{h}_{x1} m_{z2} - \tilde{h}_{z1} m_{x2})^{(1)} \end{aligned} \quad (4)$$

Denotation $(\dots)^{(1)}$ means that only the nonlinear terms proportional to the factor $\exp[i(\omega t - k_z z - k_y y)]$ should be revealed from the expression in the brackets,

$\tilde{h}_{1y,z} \equiv h_{1y,z} + \alpha \Delta m_{1y,z}$, $\tilde{h}_{1x} \equiv h_{1x} + \alpha \Delta m_{1x} + \beta_S m_{1x}$, " * " means complex conjugation, Δ is Laplace operator. Zero and second harmonics should be determined from the nonlinear problems with corresponding boundary conditions to find the nonlinear term F_{NL1} . A procedure analogous to those used for the derivation of the linear energy conservation equation in dispersive media is used and additional boundary conditions in the ferrite film with exchange interaction are taken into account. We use additional boundary conditions [1] for magnetization of both linear and nonlinear waves 1 and 1l at boundaries $x = \pm L/2$, namely Rado-Weertman boundary conditions [1]. Nonlinear version of these conditions, in particular for normal (x) component of magnetization

$$(\pm \alpha \partial m_{x1} / \partial x - \beta_0 m_{x1} + R_{1NL\pm})_{x=\pm L/2} = 0 \quad (5)$$

where $R_{1NL\pm}$ describes the contribution of the nonlinearity into boundary condition (5), and in the presence of only one (signal) wave, one can get

$$R_{1NL\pm} = -\beta_0 (m_{x1} m_{z1})^{(1)} \pm \alpha (-m_{x1} \frac{\partial m_{z1}}{\partial x} + m_{z1} \frac{\partial m_{x1}}{\partial x})^{(1)} \quad (6)$$

As a result of integration of the relation (2) describing NEELS in the differential form, accounting for relations (3), (4), nonlinear boundary conditions for X (see relations (5), (6)) and other components of magnetization [1] and corresponding linear boundary conditions for the magnetic polarizations $\vec{m}_{1l}$, we obtain finally integral form of NEELS. In the parabolic approximation, the reduced evolution equation for slowly varying amplitude of BVMSW takes the form:

$$\begin{aligned} \partial U_1 / \partial t + V_{g1} \partial U_1 / \partial z + (i/2) (\partial^2 \omega / \partial k_z^2) (\partial^2 U_1 / \partial z^2) + \\ + (i/2) (\partial^2 \omega / \partial k_y^2) (\partial^2 U_1 / \partial y^2) = \\ = F_{NLVx} + F_{NLVy} + F_{NLz} + F_{NLS} + F_{PARV}. \end{aligned} \quad (7)$$

Here slowly varying amplitude is determined as follows:

$\phi_1 = \frac{1}{2} U_1(t, z, y) f(x) e^{i(\omega t - k_z z)} + c.c.$, where $f(x)$ is the function described the distribution of the magnetic potential of the linear BVMSW along the direction of the normal (x) to the ferrite film. In particular, for exchangeless BVMSW [1], transverse distribution has the form $f(x) = \sin \tau x$
 $\tau = k_z / \sqrt{\mu}$, $\mu = (\omega^2 - \omega_{\perp}^2) / (\omega^2 - \omega_H^2)$, $\omega_{\perp}^2 = \omega_H(\omega_H + \omega_M)$. Four terms included into the right-hand part of the equa-

tion (7), describing volume nonlinearities and parametric coupling have the following form:

$$\begin{aligned} F_{NLVY} &= -(1/W_{V1}) (4\pi\gamma / \omega_M) i\omega \int_{-L/2}^{L/2} m_{1y}^* (\delta m_{x11} + \delta m_{x12}) dx, \\ F_{NLVZ} &= -(1/W_{V1}) (4\pi\gamma / \omega_M) i\omega \int_{-L/2}^{L/2} [\tilde{h}_{1z}^* (m_{1z} + m_{2z})]^{(1)} dx, \\ F_{NLX} &= -(1/W_{V1}) (4\pi\gamma / \omega_M) i\omega \int_{-L/2}^{L/2} m_{1x}^* (\delta \tilde{m}_{y11} + \delta \tilde{m}_{y12}) dx + \\ &+ (1/W_{V1}) (4\pi\gamma / \omega_M) i\omega \alpha \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\partial m_{1x}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} [(m_{1z} + m_{2z}) m_{2ix}^*] dx \\ F_{PARV} &= (1/W_{V1}) \int_{-L/2}^{L/2} F_{PAR} dx. \end{aligned} \quad (8)$$

Here W_{V1} is obtained by substitution of values with index "1" instead of values with index "1" into the expression for $W_{1,1}$ presented in (2). Note that the values $\delta \tilde{m}_{y11, y12}$ can be obtained from values $\delta m_{y11, y12}$, defined in

relations (3), (4) by means of replacement $\tilde{h}_{x1,2} \rightarrow \tilde{h}_{x1,2}$,

where $\tilde{h}_{1,2x} \equiv h_{1,2x} + \alpha (\partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2) m_{1,2x}$. The term describing surface nonlinearity in the right-hand side of equation (7) in the absence of parametric coupling is determined as

$$F_{NLS} = -(1/W_V) (4\pi\gamma / \omega_M) i\omega [(m_{1x}^* R_{1NL\pm})_{x=L/2} + (m_{1x}^* R_{1NL\pm})_{x=-L/2}] \quad (9)$$

Using (3), (8), it is possible to show that, for the single exchangeless BVMSW pulse propagating in thin ($kL \ll 1$) ferrite film without parametric coupling ($h_0 = 0$), the nonlinear term in equation. (2) reduces to $F_{NLVX} + F_{NLVY} + F_{NLVZ} \approx -iN_0 |U|^2 U$, where

$$\begin{aligned} N_0 &= \frac{\omega \omega_M (1-\mu)}{4\omega_H (4\pi M_0)^2} \frac{\int_0^{L/2} (\partial f_{BVMSW} / \partial x)^4 dx}{\int_0^{L/2} (\partial f_{BVMSW} / \partial x)^2 dx} \approx \\ &\approx (\omega \omega_M / \omega_H) / [\sigma_0^2 + (\mu - 1)^2] \end{aligned} \quad (10)$$

Here $f(x) = f_{BVMSW} \equiv f_{BVMSW}(x)$ is a function describing the transverse distribution of the linear BVMSW potential, $\sigma_0 = \omega_M \omega / (\omega^2 - \omega_H^2)$ and index "1" near the amplitude is omitted because hereafter the case of single propagating pulse of MSW is considered.

Nonlinear evolution equation with higher-order terms and results of the numerical calculations.

Before the coordinates t, z, y have been used for the derivation of the nonlinear evolution equation (7) for the BVMSW in the parabolic approximation. From the viewpoint of numerical computation simplicity, we derive nonlinear evolution equation with higher dispersion and diffusion terms using coordinates $z, y, \eta = t - z/V_g$ (running time), where the group velocity is negative for the BVMSW [3]: $V_g = -|V_g|$. Therefore suppose now that

$k_z = k_z(\omega, k_y, |U|^2)$ or $U = U(z, \eta, y)$ and take into account that for the BVMSW (which propagate along the direction (z) of the bias magnetic field), $\partial k_z / \partial k_y = 0$. Consider the case of single (without parametric coupling) backward wave (namely BVMSW), make replacement $z \rightarrow -z$ (because BVMSW are backward waves), use the presentation of the nonlinear dispersion equation into the series near the exact solution of the linear mode for the narrow wave packet and apply "Fourier operator method". Therefore we apply, in the course of backward Fourier transform, the replacement

$$i\Delta\omega \rightarrow \partial / \partial t, \quad i\Delta\vec{k} \rightarrow -i\partial / \partial \vec{r} \quad (11)$$

where $\Delta\omega, \Delta\vec{k}$ are small deviations from carrier frequency and wavevector, respectively. As a result we get the following (non-parabolic) dimensionless nonlinear equation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial z_{und}} + (ig_1 + \delta \frac{\partial}{\partial \eta_{und}} + i\chi \frac{\partial^2}{\partial \eta_{und}^2}) \frac{\partial^2 A}{\partial \eta_{und}^2} + \\ + (ig_2 + g_3 \frac{\partial}{\partial \eta_{und}} + ig_4 \frac{\partial^2}{\partial \eta_{und}^2} + i\rho \frac{\partial^2}{\partial y_{und}^2}) \frac{\partial^2 A}{\partial y_{und}^2} + \\ + (iN + b_{10} \frac{\partial}{\partial \eta_{und}}) (|A|^2 A) + ib_{20} A \frac{\partial^2}{\partial y_{und}^2} |A|^2 + \gamma U = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Here normalized amplitude and coordinates are $A = U/U_0$, $z_{und} = z/L_z$, $y_{und} = y/L_y$, $\eta_{und} = \eta/t_{NL}$, where U_0 is the scale of wave amplitude, $L_{z,y}$ and t_{NL} are spatial scales in z and y directions and time scale of the nonlinear problem, respectively. Normalized coefficients are

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 k_z}{\partial \omega^2} \frac{L_z}{t_{NL}^2}; \quad \delta = \frac{1}{6} \frac{\partial^3 k_z}{\partial \omega^3} \frac{L_z}{t_{NL}^3}; \\ \chi &= -\frac{1}{24} \frac{\partial^4 k_z}{\partial \omega^4} \frac{L_z}{t_{NL}^4}; \quad g_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 k_z}{\partial k_y^2} \frac{L_z}{L_y^2} \\ g_3 &= \frac{1}{2} \frac{\partial^3 k_z}{\partial \omega \partial k_y^2} \frac{L_z}{t_{NL} L_y^2}; \quad g_4 = -\frac{1}{4} \frac{\partial^4 k_z}{\partial \omega^2 \partial k_y^2}; \\ \rho &= -\frac{1}{24} \frac{\partial^4 k_z}{\partial k_y^4} \frac{L_z}{L_y^4}; \quad N = -\frac{\partial k_z}{\partial (|U|^2)} U_0^2 L_z \\ b_{10} &= -\frac{\partial^2 k_z}{\partial \omega \partial (|U|^2)} \frac{L_z}{t_{NL}} U_0^2; \\ b_{20} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^3 k_z}{\partial (|U|^2) \partial k_y^2} \frac{L_z}{L_y^2} U_0^2; \quad \gamma = \frac{\omega_r}{|V_g|} L_z \end{aligned} \quad (13)$$

Here ω_r is the relaxation frequency, which characterizes losses of the waves in the ferrite film. The linear coefficients in the equation (12), shown in relation (13), can be determined analytically or numerically using the linear dispersion equation for the main mode of the BVMSW [1]. Nonlinear coefficients can be found on the basis of the coefficient N_0 determined from the NEELS (see relations (8), (10)) and the linear dispersion equation [1]. For example, it was found analytically that $\frac{\partial^2 k_z}{\partial \omega \partial (|U|^2)} =$

$$= -\frac{1}{(\frac{\partial \omega}{\partial k_z})_{U=const}^2} \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial k_z \partial (|U|^2)} - \frac{1}{(\frac{\partial \omega}{\partial k_z})_{U=const}} \frac{\partial \omega}{\partial (|U|^2)} \frac{\partial^2 \omega}{\partial k_z^2} \right\}.$$

Taking into account that in accordance with (13), (7), (10),

$$b_{10} \sim \frac{\partial^2 k_z}{\partial \omega \partial (|U|^2)}, \quad N_0 \sim \frac{\partial \omega}{\partial (|U|^2)},$$

it is possible to find the connection between the coefficients b_{10} and N_0 using also the linear dispersion equation for the BVMSW [1]. Alternatively the method of direct expansion of the (nonlinear) dispersion equation (analogical to those used in the paper [2]) can be applied, but using NEELS gives the more accurate result. Coefficient b_{20} can be found in the similar way. Numerical modeling had been done, which proves a considerable influence of higher-order nonlinear effects including nonlinear diffraction and dispersion on the propagation of pulses and formation of the nonlinear wave structures. The numerical method had been described in [20, 22] and is developed farther now. The numerical modeling had been done using equation (12) for rectangular and bell-shaped initial pulses. Here we present one example of such calculations for the bell-

shape input pulse. The width of the ferrite film is 10 mm and antenna length is equal to 5mm. Input amplitude (the amplitude of the pulse at the input ($z = 0$) of the ferrite film, $U_{inp} \equiv U(z = 0)$) is characterized by the value $A \equiv A_{inp} = U_{inp} / U_0$. The scale of amplitude, U_0 is determined in such a way, that in accordance with corresponding relation from (13), $N = 1$. In this case $U_0^2 = U_{thr}^2 / \gamma$, where $U_{thr}^2 \equiv \omega_r / |N_0|$, and $A_{inp} = \sqrt{k_{thr} \gamma}$, where $k_{thr} \equiv |U_{inp}|^2 / |U_{thr}|^2$ [20, 22]. Finally, an input amplitude is characterized by the value k_{thr} .

In particular, input bell-shaped pulse with initial amplitude corresponding to $k_{thr} = 15$, splits at the distance $z = 3$ mm from input antenna into three main pulses along the direction of propagation. If higher-order nonlinear effects are absent ($b_{1,20} = 0$), the middle and third (by time) pulses have comparable amplitudes, while for $b_{1,20} \neq 0$ the amplitude of the second of the pulses is significantly larger than amplitudes of other pulses. Then, if $b_{1,20} = 0$, the second pulse is splitted in the transverse direction (Y), in distinction to the case $b_{1,20} \neq 0$. Therefore behavior of the pulses in both cases are different for sufficiently large input amplitudes and distances from the input antenna. Note also that in the case of formation of pronounced bullets (spatial-temporal soliton with relatively very large amplitude and small cross section [20]) (not shown here), they may become splitted in longitudinal direction with monotonically (with distance) changing amplitudes, due to the presence of dispersion of nonlinearity (nonlinear dispersion). Then, modeling of spatio-temporal solitons (bullets) formation demonstrate that nonlinear diffraction and dispersion influence on a formation of pulses both in longitudinal and transverse directions in rather complicated way. Namely, both nonlinear diffraction and dispersion influence on formation of structure (from a single 2D bell-shaped pulse) in transverse, as well as longitudinal direction. More detailed investigation of influence of nonlinear diffraction and dispersion on formation of 2D nonlinear nonstationary wave structures will be presented elsewhere.

Nonlinear terms in evolution equations for forward volume and surface MSW. Comparison with the results obtained by means of other methods.

For forward volume MSW (FVMSW) [1, 2] in normally magnetized ferrite film and surface magnetostatic wave (SMSW) in ferrite film with magnetization in the plane of film and direction of wave propagation, perpendicular to the bias magnetic field [1, 2], we obtain an equation similar to (7) where, respectively,

$$N_0 = N_{0FVMSW} =$$

$$= -\frac{\omega_M}{4\omega_H} \frac{k^2 A_0^2}{(4\pi M_0)^2} [\mu_a^2 - \mu(1 - \mu)] \frac{\int_0^\infty f_{FVMSW}^4(z) dz}{\int_0^\infty f_{FVMSW}^2(z) dz} < 0, \quad (14)$$

(where Z is directed along a normal to ferrite film) and

$$N_0 = N_{0SMSW} = \frac{1}{2} \frac{(kA_0)^2}{(4\pi M_0)^2} \omega \frac{S}{W_{MSW}}, \quad (15)$$

$$S = \left\{ -\frac{1}{4} \frac{sh(4kl)}{(4kl)} [f_1^4 (\mu - 1 - \mu_a)^3 + f_2^4 (\mu - 1 + \mu_a)^3] + [\mu_a^2 - (\mu - 1)^2] (\mu - 1) f_1^2 f_2^2 \right\} \quad (16)$$

$$W_{MSW} = \{ (f_3^2 + f_4^2) + 2sh(2kl) [(f_1^2 + f_2^2) + \frac{\omega_H}{\omega_M} (f_1^2 (\mu - 1 - \mu_a)^2 + f_2^2 (\mu - 1 + \mu_a)^2)] \}$$

In the relation (16) $f_{1,2}$ are coefficients in the terms with positive and negative exponents in the transverse potential distribution for SMSW [1, 2], $f_{3,4}$ are linear combinations of $f_{1,2}$ (details are not presented here), A_0 is normalizing amplitude of magnetic potential. Note that the relations (10), (14)-(16) for nonlinear coefficients in the limiting case of narrow ($kL \ll 1$) ferrite films match well with computations done by other methods, at least by the order of magnitude (see, for example, [2, 11, 12, 25]). Let us note that the present method is very general and more effective and "physical" than other methods for derivation of nonlinear evolution equations in layered structures and gives a possibility to account for higher-order nonlinear effects, spatial dispersion, retardation and surface nonlinearities including effect caused by higher nonlinear modes.

Farther development of the method NEELS. Pulses with narrow spectrum, electromagnetic waves and surface nonlinearities.

First possibility to account for the effects of the wide spectrum is connected with inclusion of higher-order linear and nonlinear terms and is already considered above (see equation (12)). Note that application of "Fourier operator method" in the course of direct and then inverse Fourier transform used for the derivation of evolution equation (12) gives only approximate formulas for higher-order nonlinear terms. The new and more accurate "method of nonlinear equivalent sources" which is the development of the present method of NEELM, is proposed. This method allows an accurate derivation of the terms describing nonlinear dispersion which has the form:

$$b_{10}' |A|^2 \frac{\partial A}{\partial t} + b_{10}'' \frac{\partial}{\partial t} (|A|^2 A). \text{ Therefore, in equation (12)}$$

only one of the two terms describing nonlinear dispersion (see coefficient b_{10}' in relations (13)) is accounted for (the expressions for b_{10}', b_{10}'' are not presented here).

Electromagnetic effects are incorporated and proper modification of the corresponding general relations included into the method NEELM are developed. In particular, the differential relations for P_i , $W_{1,i}$ included into the left-hand side of equation (1) are modified as follows:

$$\begin{aligned} P_i &= C / (4\pi) \text{div} \{ [\vec{e}_i \vec{h}_1] + [\vec{e}_1 \vec{h}_i] \} + \\ &+ \alpha [(\partial m_{1x} / \partial t)(\partial m_{1x}^* / \partial x_i) + (\partial m_{1x}^* / \partial t)(\partial m_{1x} / \partial x_i) + \\ &+ (\partial m_{1y} / \partial t)(\partial m_{1y}^* / \partial x_i) + (\partial m_{1y}^* / \partial t)(\partial m_{1y} / \partial x_i)], \\ W_{1,i} &= 1 / (4\pi) (\epsilon \vec{e}_i \vec{e}_1 + \vec{h}_1 \vec{h}_i) + \\ &+ (4\pi \omega_H / \omega_M) (m_{1x} m_{1x}^* + m_{1y} m_{1y}^*) + \\ &+ \alpha [(\partial m_{1x} / \partial x_k)(\partial m_{1x}^* / \partial x_k) + \\ &+ (\partial m_{1y} / \partial x_k)(\partial m_{1y}^* / \partial x_k)] + \beta_S (m_{1s} m_{1s}^*), \end{aligned}$$

Here C is light velocity, $\vec{e}, \vec{h}$ (with corresponding indices) are corresponding electric and magnetic fields, respectively, z is directed along bias magnetic field, ς denoted the direction along normal to ferrite film. In the absence of parametric coupling, the nonlinear terms included into right-hand side of equation (1) takes now the form

$$\begin{aligned} F_{NL} &= -i \omega \{ (4\pi \gamma / \omega_M) [m_{1y}^* \delta m_{x11} + m_{1x}^* \delta m_{y11} + h_{1z}^* m_{1z}] - \\ &- \frac{a_{NL}}{4\pi} \vec{e}_1 \frac{\partial}{\partial t} |\vec{e}_1|^2 \end{aligned}$$

where a_{NL} is Kerr constant, characterizing the cubic nonlinearity of dielectric permittivity in the layered structure. Generalization of the integral form of NEELM looks similarly to relation (7).

Surface nonlinearity can be characterized by either surface current $\bar{J}_{SNL}$ or nonlinear electric or magnetic polarization $\bar{P}_{NL}$. Then, in the course of transition from differential (similar to equation (1)) to integral (similar to equation (7)) form of NEELS, surface nonlinear effects lead to an appearance of the new terms in the right-hand side of the obtained equation. For example, in the case of electric/dielectric surface nonlinearity, the terms describing surface nonlinearity has the form $F_{NLS} = \frac{1}{W_{V1l}} e_{1ly}^* J_{SNLy}^{(1)}$,

where $W'_{V1l} = \int_{-\infty}^{\infty} W'_{1,1/0} d\zeta$, while e_{1ly}^* means corresponding component of surface electric field. Similar term can be obtained also in the case of surface magnetic nonlinearity, which can be described also in the terms of corresponding surface polarization. Corresponding surface effects can be important for magnetooptic [26], metamaterial/bi-anisotropic [15, 16], active and other types of nonlinear layered media.

Conclusions

The proposed method NEELM is formulated in very general form. We believe that NEELM is one of the most effective contemporary methods for the derivation of the evolution equations for the waves in the multi-layered systems which include materials and nonlinearities of different physical nature and surface nonlinearities. It is shown that the NEELM can be also generalized for 2D wave propagation with the nonlinear dispersion and diffraction and corresponding terms lead to the qualitative difference in the behavior of the nonlinear pulse propagation in the layered systems. Finally, higher-order nonlinear effects, spatial dispersion, retardation and surface nonlinearities including effect caused by higher nonlinear modes are incorporated into the proposed method. NEELM is generalized for other physically important cases such as wave propagation in the presence of parametric coupling and can be used successfully for the modeling of the creation of vortices in the nonlinear multi-layered structures. NEELM can be applied for a lot of layered media, such as metamaterials, including bi-anisotropic media, magnetooptic structures, plasma layers, system "lithosphere-atmosphere-ionosphere-magnetosphere" (LAIM) etc.

1. Gurevich A.G., Melkov G.A.. Magnetization Oscillations and waves. // CRS Press, New York, 1996. – 563 P. 2. Popov M., Zavyslyak I., Ustinov A., Srinivasan G. Sub-Terahertz Magnetic and Dielectric Excitations in Hexagonal Ferrites // IEEE Trans. Mag. – 2011. – Vol. 47. – P. 289. 3. Filimonov A., Marcelli R., Nikitov S.A.. Nonlinear Magnetostatic Surface Waves Pulse Propagation in Ferrite-Dielectric-Metal Structure // IEEE Trans. On Mag. – 2002. – Vol. 38. – P. 3105. 4. Kindyak A. S., Scott M. M., Patton C.E.. Theoretical analysis of nonlinear pulse propagation in ferrite-dielectric-metal structures based on the nonlinear Schrodinger equation with higher order terms // J. Appl. Phys. – Vol. 93. – P. 4739. 5. Scott M. M.,

Patton C.E., Kostylev M.P., Kalinikos B.A.. Nonlinear damping of high-power magnetostatic waves in yttrium-iron-garnet films // J. Appl. Phys. – Vol. 95. – P. 6294. 6. Zhao Y., Gao H., Zhou S., Wang X.-Z. Nonlinear response of uniaxial ferromagnets and applications to surface magnetostatic waves // J. Magn. and Magnet. Mater. – 2008. – P. 2696. 7. Hamada M.S., Ass'ad A.I., Ashour H.S., Shabat M.M. Nonlinear magnetostatic surface waves in a ferrite-left-handed waveguide structure // J. Microw. and Optoelectron. – 2006. – Vol. 5. – P. 45. 8. Tankeyev A.P., Borich M.A., Smagin V.V. Breather states and compound solitons in a ferromagnet-insulator-metal structure. // Bull. of the Rus. Acad. of Sci.: Phys. – 2010. – Vol. 74. – P. 1342. 9. Makeeva G.S., Golovanov O.A., Pardavi-Horvath M. Bifurcation Analysis of Parametric Interaction of Magnetostatic and Electromagnetic Waves in Nonlinear 3-D Ferrite Film Structures // IEEE Trans. on Mag. – 2007. – Vol. 43. – P. 2633. 10. Zvezdin A.K., Popkov A.F., To the nonlinear theory of magnetostatic spin waves // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1983. – Vol. 84. – P. 606 (in Russian). 11. Slavin A.N., Rojdestvenski I. V. "Bright" and "dark" spin wave envelope solitons in magnetic films // IEEE Trans. on Mag. – 1994. – Vol. 30. – P. 37. 12. Leblond H. Rigorous derivation of the NLS in magnetic films // J. of Phys. A: Math. and General – 2001. – Vol. 34. – P. 9687. 13. Grimalsky V.V., Rapoport Yu.G. Modulational instability of surface plasma waves in the second-harmonic resonance region // Plasma Phys. Reports. – Vol. 24. – 1998. – P. 980. 14. Rapoport Yu.G.; Grimalsky V.V. Nonlinear surface 2D plasmons and giant second harmonic generation // Proc. Intern. Conf. "Days on Diffraction (DD)", May 30 – June 3, 2011; Russia. IEEE Conference Publications. 2011. – PP. 168–173. 15. Rapoport Yu.G., Boardman A.D., Kanevskiy V.I., Malnev V.N., King N.J., Velasco L. Modelling new active media based on metamaterials with artificial molecules // 16th International Crimean Conference, "Microwave and Telecommunication Technology", CrMiCo '2006, Sevastopol, Crimea, Ukraine, September 11–15. – 2006. – Vol. 2. – PP. 671–672. 16. Boardman A.D., Grimalsky V. V.; Kivshar Yu. S., Koshevaya S.V., Lapine M., Litchinitser N.M., Malnev V.N., Noginov M., Rapoport Yu.G., Shalaev V.M. Active and tunable metamaterials // Laser & Photonics Rev. – 2011. – Vol. 5. – P. 287. 17. Grimalsky V.V., Rapoport Yu.G., Slavin, A.N. Nonlinear diffraction of magnetostatic waves in ferrite films // Journal. Phys. IV France. Vol. 7. – P. C1-393-C1-394. 18. Grimal'sky V., Rapoport Yu., Slavin A.N., Zaspel C. Parametric Amplification and Wave Front Conjugation of 2D Pulse in Ferromagnetic Film // Z25.05, Abstracts of the 2000 March Meeting of the American Physical Society, Minneapolis USA, Bull. of the APS. – 2000. – Vol. 45. – P. 1035. 19. Grimal'sky V., Rapoport Yu., Zaspel C., Slavin A.N. Numerical Modeling of Wave Front Reversal for Two-Dimensional Spin Wave Packets in Magnetic Films // Abstracts of the 8th European Magnetic Materials and Applications Conference, Kiev, Ukraine, June 2000, We-OB01. – 2000. – PP. 38–40. 20. Buttner O., Bauer M., Demokritov S.O., Hillebrands B., Kivshar Yu.S., Grimalsky V.V., Rapoport Yu., Slavin A.N. Linear and nonlinear diffraction of dipolar spin waves in yttrium iron garnet films observed by space- and time – resolved Brillouin light scattering // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61 (17): – P. 11576. 21. Rapoport Yu.G., Zaspel C.E., Mantha J.H., Grimalsky V.V. Multisoliton formation in magnetic thin films // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 024423. 22. Slavin A.N., Buttner O., Bauer M., Demokritov S.O., Hillebrands B., Kostylev M.P., Kalinikos B.A., Grimalsky V.V., Rapoport Yu.G. Collision properties of quasi-one-dimensional spin wave solitons and two-dimensional spin wave bullets // Chaos. – 2003. – Vol. 13 – P. 693. 23. Rapoport Yu.G., Zaspel C.E., Grimalsky V.V., Sanchez-Mondragon J. Nonlinear Lorentz Lemma with the influence of exchange interaction and propagation of the magnetostatic waves with higher diffraction and dispersion // 14th Intern. Crimean Conf. "Microwave and Telecommunication Technology", CrMiCo'2004, Sevastopol, Crimea, Ukraine, Sept. 13–17, 2004, IEEE Catalog No 04EX843. – 2004. – PP. 361–363. 24. Rapoport Yu.G.. Formation of structures under parametric coupling of two-dimensional nonlinear pulses of magnetostatic waves in magnetic films. // 16th Intern. Crimean Conf., "Microwave and Telecommunication Technology", CrMiCo '2006, Sevastopol, Crimea, Ukraine, Sept. 11–15 2006. 2006. – Vol. 2. – P. 629. 25. Boardman A.D., Wang Q., Nikitov S.A., Chen J., Mills D., and Bao J.S., Nonlinear magnetostatic surface waves in ferromagnetic films // IEEE Trans. On Mag. – Vol. 30. – 1994. – P. 14–22. 26. Dadoenkova N.N., Lyubchanskii I.L., Lyubchanskii M.I., Shapovalov E.A., Zabolotin A.E., Rasing Th. Influence of magnetic field on nonlinear magneto-optical diffraction by two-dimensional hexagonal magnetic bubble lattice // J. Opt. Soc. Am. B. – 2005. – Vol. 22 – P. 215–218.

Надійшла до редакції 30.12.12

УДК 539.211

В. Шевченко, канд. фіз.-мат. наук

ВПЛИВ ОБРОБКИ ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ ВОДОЮ З РІЗНИМ ВМІСТОМ КИСНЮ ТА АМІНОКИСЛОТАМИ НА ЙОГО ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ

В роботі вивчалася модифікація спектрів фотолюмінесценції при обробці пористого кремнію у водних розчинах з різним вмістом кисню та водних розчинах амінокислот. Виявлено зростання інтенсивності фотолюмінесценції при обробці пористого кремнію у дистильованій воді та чутливість інтенсивності фотолюмінесценції до вмісту у воді

кисню. Запропоновано використовувати зміну інтенсивності люмінесценції для дослідження властивостей біомолекул, а саме визначення кількості хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності різних амінокислот.

Modification of the photoluminescence spectra of porous silicon as a result of its interaction with water solutions with different oxygen content and water solutions of amino acids is studied. It is found that the porous silicon photoluminescence intensity rises when porous silicon exposed to distilled water and the intensity is sensitive to the oxygen content. It is proposed to apply the changes in porous silicon photoluminescence intensity for study of the properties of biomolecules, particularly, for the estimation of chemically active oxygen quantity in the solutions of different amino acids near the porous silicon surface.

Вступ

Проведені нещодавно дослідження показали, що пористий кремній (ПК) може виступати в якості біоактивного або біодеградуючого матеріалу [7, 9]. Завдяки таким його властивостям, а також біосумісності ПК вивчаються перспективи його застосування в біології та медицині. Значний інтерес представляє використання ПК як матеріалу підкладинок для біомолекул. Велика питома площа поверхні (до $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$) та можливість формування пор різної конфігурації роблять його зручним для іммобілізації біологічних об'єктів.

Біомедицинські напрямки використання ПК вимагають його контакту з водними розчинами. В результаті взаємодії пористого кремнію з водними розчинами можуть відбуватися десорбція з поверхні компонент травника (включаючи водень), а також формування окислу кремнію на кремнієвій поверхні та травлення ПК з утворенням кремнієвої кислоти [1, 2, 8]. Поряд з молекулами води в окисленні ПК бере участь розчинений в ній кисень [2]. Результатом взаємодії поверхні ПК з водою є перетворення, що суттєво впливають на властивості ПК, в тому числі на його люмінесценцію [8]. Отже, першим завданням в даній роботі було вивчення змін у спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) ПК, що відбуваються в процесі його обробки у водних розчинах з різним вмістом кисню.

Чутливість оптичних та електричних властивостей ПК до оточуючого середовища можна використовувати для характеристики сорбованих на його поверхні об'єктів, в тому числі біоб'єктів. Це робить ПК матеріалом, перспективним для створення сенсорів. Так, наприклад, зміна показника заломлення ПК ефективно використовується в оптичному інтерференційному біосенсорі для детектування різних біомолекулярних комплексів [9]. В нашій роботі запропоновано використовувати зміну інтенсивності люмінесценції для дослідження властивостей розчинених у воді біомолекул, а саме визначення кількості хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності різних амінокислот.

Методика експерименту

Зразки ПК формувалися методом електрохімічного анодування у суміші 48 % водного розчину плавикової кислоти та ізопропілового спирту у співвідношенні 1:1. Для виготовлення ПК використовувалися пластини орієнтації (100) р-кремнію марки КДБ-10. Густина струму анодного травлення була $10 \text{ мА}/\text{см}^2$, час травлення – 5 хвилин. Щойно виготовлені зразки зберігалися на повітрі протягом 30 діб.

Отриманий таким чином пористий кремній складався із кремнієвих фрагментів розміром 2-5 нм, поверхня яких була пасивована переважно воднем [4,6]. Для нього спостерігалася ФЛ в червоній області спектру. Спектри фотолюмінесценції зразків реєструвалися при кімнатній температурі, для збудження використовувався імпульсний азотний лазер ИЛГИ-503 з довжиною хвилі лінії генерації 337 нм.

Як показано в роботах [6, 8], інтенсивність ФЛ ПК корелює зі ступенем його окислення активними формами кисню. Існування такої кореляції дозволяє використовувати цей матеріал для визначення кількості активного кисню у водних розчинах, а також для виявлення здатності речовин різної природи, розчинених у воді, індукувати утворення активних форм кисню.

Отже, на наступному етапі здійснювалися обробка ПК у дистильованій воді з різним вмістом кисню, а також нанесення на його поверхню водних розчинів α -амінокислот: гліцину, аланіну та фенілаланіну. Кількість кисню в воді зменшувалася шляхом багатократних нагрівів та збільшувалася шляхом барботування кисню. При дослідженні взаємодії ПК з водними розчинами ми змінювали вміст кисню взагалі, вважаючи, що кількість активного кисню пропорційна загальній кількості кисню. В експерименті з амінокислотами вміст кисню в воді, в якій розчинялися амінокислоти, був однаковий. α -амінокислоти, які були вибрані для експерименту, мали однакові хімічні властивості, але доля кисню, що переходить в хімічно активний стан в присутності кожної з них, була різною. Розчини амінокислот (0,5 мг/мл) наносилися на поверхню ПК у вигляді краплі, після чого зразки зберігалися при кімнатних умовах до повного висихання поверхні.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано як змінюється ФЛ ПК у дистильованій воді з різним вмістом кисню. Видно, що в процесі витримки ПК у воді відбувається зростання інтенсивності ФЛ, причому воно є тим більшим чим більше вміст кисню.

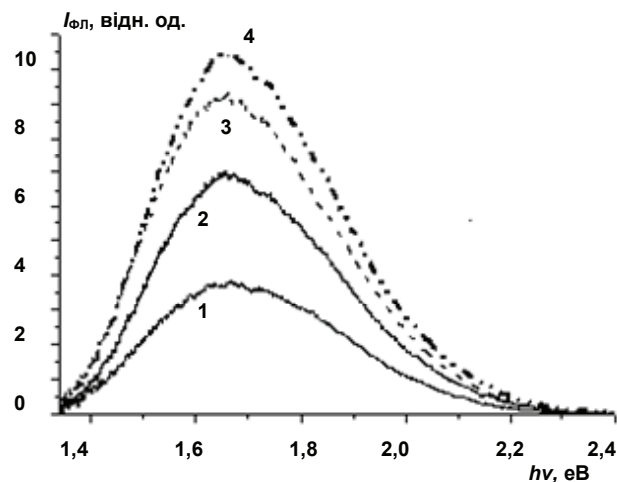


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції вихідного зразка, що зберігався на повітрі 50 діб (1), та зразків ПК, що додатково протягом 2,5 годин витримувалися у дистильованій воді, кількість кисню в якій було зменшено шляхом багатократних нагрівів (2), не змінювалась (3) та було збільшено шляхом барботування кисню (4)

Реакції, що відбуваються з ПК у водних розчинах [3, 8, 9], призводять до модифікації його структури та зміни фотолюмінесценції. Згідно з даними цих робіт, за рахунок процесів розчинення та окислення кремнієвого скелету відбувається зменшення розмірів нанокристалітів. Одним із факторів, що впливає на швидкість цих процесів, є лужність водного середовища [8, 9], іншим, – як видно з результатів цієї роботи, вміст кисню в ньому. Кисень, ймовірно, бере участь у процесі окислення ПК.

Якщо розглядати наші результати в термінах квантово-розмірної моделі ФЛ [4, 5], згідно з якою причиною зростання інтенсивності ФЛ є збільшення ймовірності випромінювальних переходів зі зменшенням діаметру

нанокристалітів, то саме зменшення розмірів нанокристалітів і є основною причиною зростання інтенсивності ФЛ при обробці ПК у водних розчинах.

Наступним кроком нашого дослідження було встановити, чи є інтенсивність ФЛ чутливою до властивостей розчинених у воді біомолекул. Після нанесення на поверхню зразків ПК водних розчинів гліцину, аланіну, фенілаланіну інтенсивність ФЛ зростає для всіх зразків, але для системи гліцин-ПК в більшій мірі (рис. 2). Ймовірно, причиною такого зростання інтенсивності ФЛ є окислення ПК хімічно активним киснем, кількість якого в присутності гліцину збільшується.

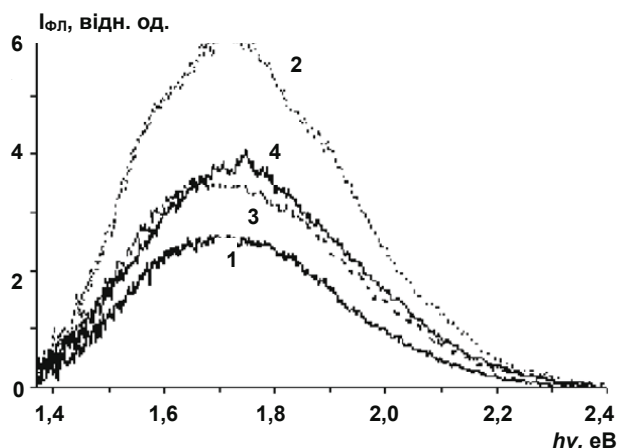


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції ПК: 1 – вихідного зразка, 2 – після нанесення гліцину, 3 – після нанесення аланіну, 4 – після нанесення фенілаланіну

Висновки

Виявлено зростання інтенсивності ФЛ при обробці ПК у дистильованій воді та чутливість інтенсивності ФЛ до вмісту у ній кисню. Методом люмінесценції показано, що при додаванні у водний розчин гліцину пористий кремній більш ефективно окислюється, в той час як додавання аланіну та фенілаланіну на швидкість окислення ПК у водному розчині майже не впливають. Це пояснюється тим, що кількість хімічно активного кисню поблизу поверхні пористого кремнію в присутності гліцину збільшується.

1. Джумаев Б.Р. Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1379–1383. 2. Тутов Е.А., Павленко М.Н., Протасова И.В., Кашиков В.М. Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 17. – С. 45–50. 3. Anderson S.N., Elliot H., Wallis D.J. Dissolution of different forms of partially porous silicon wafers under simulated physiological conditions // Phys. Stat. Sol. (a) – 2003. – Vol. 197, № 2. – P. 331–335. 4. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J. Appl. Phys. – 1997 – Vol. 82, № 3. – P. 909–965. 5. Fujiwara M., Matsumoto T., Kobayashi H. Strong enhancement and long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by laser irradiation // Journal of Luminescence. – 2005. – Vol. 113. – P. 243–248. 6. Maruyama T. and Ohtani S. Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65, № 11. – P. 1346–1348. 7. Shevchenko V.B., Dacenko O.I., Makara V.A., Vakulenko O.V. Effect of Nucleic Acids on the Porous Silicon Photoluminescence // Extended abstracts of 5th International conference "Porous semiconductors – science and technology" (PSST2006). March 12–17, 2006, Sitges-Barcelona, Spain, P. 401–402. 8. Shevchenko V.B., Makara V.A., Dacenko O.I., Veblaya T.S. Evolution of photoluminescence and chemical composition of the nanostructured silicon in water solutions // Phys. stat. sol. (c). – 2008. – Vol. 5, No. 12. – P. 3818–3821. 9. Steinem C., Janshoff A., Lin V. S.-Y. DNA hybridization-enhanced porous silicon corrosion: mechanistic investigations and prospect for optical interferometric biosensing // Tetrahedron – 2004, – Vol. 60, P. 11259–11267.

Надійшла до редакції 24.12.12

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФІЗИКА

Випуск 14/15

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"

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.



Формат 60x84^{1/8}. Ум. друк. арк. 9,2. Наклад 300. Зам. № 213-6518.
Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. Фз1*. Підписано до друку 01.04.13.

Видавець і виготовлювач
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет",
б-р Т. Шевченка, 14, м. Київ, 01601
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@univ.kiev.ua
<http://vpc.univ.kiev.ua>