Міністерство освіти і науки України
Ужгородський національний університет
Закарпатське фізичне товариство

НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія
Фізика
Series
Physics

Випуск **36**
Issue

2014

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням
Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного
університету

Ужгород – 2014

УДК 53 (08)
ББК В2/3я54
У – 34

Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. Випуск 36. – 2014

Засновником журналу „Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика” є Ужгородський національний університет, фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство

Журнал має передплатний індекс 89038 і щорічно включений до
„Каталогу періодичних видань Закарпатської області”

Журнал включено до нового Переліку наукових фахових видань з фізики, затвердженого Президією ВАК України (постанова президії ВАК України від 22.12.2010 р. № 1-05/8)

Редакційна колегія:

Професор, д.ф.-м.н. В.Різак (відповідальний редактор),
доцент, к.ф.-м.н. В.Біланич (заступник відповідального редактора),
професори, д.ф.-м.н. Ю.Височанський, О.Грабар, В.Лазур, М.Мар'ян, І. Небола, Ю.Попик, О.Сливка, І.Студеняк, І.Шафраньош, Л.Шимон, доцент, к.ф.-м.н. П.Гуранич (Ужгородський національний університет),
академік НАН України О.Шпеник, професор, д.ф.-м.н. В. Кельман (ІЕФ НАН України, м. Ужгород),
професори, д.ф.-м.н. П.Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), В.Шевелько (ФІАН, м. Москва), Р.Янєв (Євроатом, м. Юліх, Німеччина), доцент, к.пед.н. В.Шебень (Пряшівський університет, Словаччина)

Відповідальний за випуск: проф., д.ф.-м.н. М.Мар'ян

Редакція:
О. Чобаль

*Тематика журналу **„Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика”** охоплює:*
фізику конденсованих систем,
ядерну фізику,
атомну та молекулярну фізику,
теорію поля та фізику елементарних частинок,
астрофізику,
фізичну електроніку,
прикладну фізику,
фізико-технологічні проблеми забезпечення інформаційної безпеки,
міждисциплінарну фізику
та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики,
хроніку, персоналії та бібліографію

Рекомендовано до друку Вченою Радою Ужгородського національного університету, протокол № 7 від 23.12.2014 р.

Адреса редакції:
Фізичний факультет УжНУ
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
Тел. (факс): (03122) 3-20-24
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення
від 09.10.2003 року

© Ужгородський національний університет, 2014

Ministry of Education and Science of Ukraine
Uzhhorod National University
Transcarpathian Physical Society

НАУКОВИЙ ВІСНИК Ужгородського університету

Uzhhorod University SCIENTIFIC HERALD

Серія Фізика

Series Physics

Випуск 36
Issue

2014

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2014

УДК 53 (08)
ББК В2/3я54
У – 34

Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics. Issue 36. – 2014

The journal "Scientific Herald of Uzhhorod University. Series "Physics"
is founded by Faculty of Physics, Uzhhorod National University
and Transcarpathian Physical Society

The journal has the subscription index 89038 and annually included to
„Catalogue of journals of Transcarpathian region"

The journal is included in the list of scientific editions on Physics, approved by the Higher Attestation Board of Ukraine (Decision of Presidium of the Higher Attestation Board of Ukraine from 22.12.2010 №1-05/8)

Editorial board:
Professor V.Rizak (Editor-in-Chief),
Associate Professor V. Bilanych (Deputy Editor-in-Chief),
Professors Yu.Vysochanskyi, A.Grabar,V.Lazur, M.Maryan, I.Nebola,
Yu.Popyk, O.Slyvka, I.Studeniak, I. Shafranyosh, L.Shymon,
Associate Professor P.Guranych (Uzhhorod National University),
Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk,
Professor V. Kel'man (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod),
Professors P.Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V. Shevel'ko (Moscow), P. Yanev (EuroAtom, Yulich, Germany),
Associate Professor V.Sheben' (University of Prešov, Slovak Republic).

Editor of the issue: Prof. M.Maryan

Editorial notes by O. Chobal

The journal ***"Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics"***
covers the topics:
condenced matter physics,
nuclear physics,
atomic and molecular physics,
field theory and elementary-particle physics,
astrophysics,
physical electronics,
applied physics,
physical & technological problems of information security,
interdisciplinary physics
and adjacent fields of physics, engineering, history of physics,
chronicles, famous personalities and bibliography

Recommended to publication by the Scientific Council of Uzhhorod National University, record № *7* from December 23, 2014

The address of editorial board:
Faculty of Physics,
Uzhhorod National University,
Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine
Phone (fax): (380-3122) 32024
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Certificate of State Registration of Printed Mass Media,
Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV,
November 9th, 2003

© *Uzhhorod National University*, 2014

ЗМІСТ

Т.Я. БАБУКА, К.Є. ГЛУХОВ **7**
Моделювання енергетичних станів напружених гетероструктур на основі β-$InSe/In_4Se_3$

О.В. БОКОТЕЙ, О.О. БОКОТЕЙ, І.І. НЕБОЛА **13**
Дослідження симетрії коливного спектру кристалів $Hg_3Te_2Cl_2$

М.І. МАР'ЯН, Н.В. ЮРКОВИЧ **17**
Вплив розупорядкування на структуру некристалічних матеріалів та синергетичні ефекти

В.Ю. БІГАНИЧ, І.Ю. КУРИЦЯ, Е.І. ГЕРЗАНИЧ **25**
Вплив гідростатичного тиску на діелектричні властивості сегнетиелектрика $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$

Р.М. БІЛАНИЧ, А.А. КОГУТИЧ, Р.М. ЄВИЧ, С.І. ПЕРЕЧИНСЬКИЙ **31**
Анізотропія пружних властивостей твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

А.В. БЕНДАК, О.О. ЯМКОВИЙ, В.В. БІЛАНЧУК, І.П. СТУДЕНЯК **37**
Особливості композиційного розу порядкування в кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$

В.В. ЦИГИКА, І.Й. РОСОЛА **41**
Отримання і властивості стекол $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$

І.П. СТУДЕНЯК, А.В. БЕНДАК, М.ЛУЧИНЕЦЬ, М.М. МАЙОР, С. ІЛЬКОВІЧ, М. РАЙФФЕРС, М. ТІМКО **46**
Фазові переходи в нанорозмірних суперіонних провідниках Cu_6PS_5I

В.В. КУЗЬМА, В.С. БІЛАНИЧ, K. FLACHBART, F. LOFAJ, K. CSACH, В.М. РІЗАК **51**
Фотоіндуковані зміни мікротвердості аморфних тонких плівок системи Ge-As-Se

О.В. ШУСТА, О.Г. СЛИВКА, В.С. ШУСТА **58**
Фазова *p,T*-діаграма кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$

М.М. МЕДУЛИЧ, М.М. МАЙОР, А.А. КОГУТИЧ, С.Ф. МОТРЯ **62**
Особливості діелектричної поведінки при фазовому переході в шаруватих сегнетоелектриках $CuInP_2S(Se)_6$

Т.О. МАНИК, О.М. МАНИК, В.Р. БІЛИНСЬКИЙ-СЛОТИЛО **69**
Особливості хімічних зв'язків $FeSe_{1-x}Te_x$

П.П.ГУРАНИЧ, Р.Р.РОСУЛ, О.О.ГОМОННАЙ, О.Г.СЛИВКА, О.В.ГОМОННАЙ, І.Ю.РОМАН, П.ГУРАНИЧ, Ж.М.САРАЙ **77**
Доменна структура в кристалах $TlInS_2$ при високих тисках

В.І. ЖАБА, О.М. ПАРЛАГ, Р.М. ПЛЕКАН **81**
Перерізи (γ,n) - реакцій на ізотопах срібла ^{107}Ag і ^{109}Ag

В.М. МАЗУР, Д.М. СИМОЧКО, З.М. БІГАН, П.С. ДЕРЕЧКЕЙ **85**
Дослідження механізмів збудження метастабільних станів важких ізотопів телуру в реакції *(γ,n)* в області 10-20 МеВ

О.М. ПОП, М.В. СТЕЦЬ, В.Т. МАСЛЮК, Б.В. МАЦКІВ, Р.В. ХОМУТНИК **93**
Нуклідні спектри гамма-активностей рядів торія і урана, та їх використання в спектрометрії зразків гірських порід

І.І. ГАЙСАК, В.І. ЖАБА **100**
Дейтрон: хвильова функція і параметри

Л.В. МЕСАРОШ, О.К. ШУАІБОВ, М.П. ЧУЧМАН **107**
Параметри плазми тліючого розряду над поверхнею водного розчину сульфату алюмінію

О.М. КОНОПЛЬОВ, В.В. КУЗЬМА, І.Є. МИТРОПОЛЬСЬКИЙ, В.С. БУКСАР **112**
Адаптація методу іонно-фотонної спектроскопії до екологічного моніторингу

Я.Ю. КОЗАК, О.К. ШУАІБОВ, М.П. ЧУЧМАН **123**
Характеристики тліючого розряду над поверхнею розчину на основі сульфату міді

В.В. СУРАН, І.І. БОНДАР **128**
Механізм утворення двозарядних іонів при багатофотонній іонізації атомів барію лазерним випромінюванням в області спектра 16800-18700 см$^{-1}$

М.І. ШАФРАНЬОШ, А.В. ЖИГАН, Ю.Ю. СВИДА, М.І. СУХОВІЯ, В.С. СІЛЬВАШІ, І.І. ШАФРАНЬОШ, Б.П. МІНАЄВ, Г.В. БАРИШНІКОВ, В.А. МІНАЄВА **137**
Іонізація молекул гуаніну в зіткненнях з електронами

А.О. МАЛІНІНА, О.М. МАЛІНІН **144**
Емісія ексиплексної молекули монобромідуртуті в газорозрядній плазмі на суміші парів дибромідуртуті та аргону

В.В. АЛЕКСІЙ, В.Ю. ЛАЗУР, М.В. ХОМА **151**
Шредінгерівський формалізм методу спотворених хвиль у задачі одноелектронного захоплення з одночасною іонізацією

Н.В. ЮРКОВИЧ, О.В. ГЕРАСІМОВ, В.М. ЮРКОВИЧ, М.І. МАР'ЯН **161**
Композиція нейронних мереж з алгоритмами Хебба та прямого поширення в системах символьного кодування

ШИМОН ЛЮДВИК ЛЮДВИКОВИЧ (ДО 80-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ) **168**

УДК 538.913

Т.Я. Бабука, К.Є. Глухов
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: Tanya.babuka@gmail.com

МОДЕЛЮВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ НАПРУЖЕНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ β-InSe/In_4Se_3

В рамках методу ефективної маси, розраховано енергію мінізон надграток $(\beta\text{-InSe})_n/(In_4Se_3)_m$ з різними співвідношеннями товщин шарів *n/m*. Проведено теоретичний розрахунок компонентів тензора деформацій ε_{ij}, що відповідає рівноважному стану гетеропереходу. Проаналізовано вплив деформації на зміну величини енергії носіїв заряду в цих гетероструктурах.

Ключові слова: гетероструктура, надгратка, метод ефективної маси, обвідна функція, селеніди індію, теорія пружності.

Вступ

Селеніди індію привертають увагу дослідників вже продовж тривалого часу. Це зумовлено великою кількістю фізичних властивостей, пов'язаних з такими особливостями їхньої зонної структури, як низькоенергетична непараболічність та аномальна анізотропія дисперсійних кривих [1].

Незвичайні фізичні властивості селенідів індію знайшли прикладне застосування у таких приладах: високочутливі тензодатчики, як статичного, так і динамічного навантаження, фотоперетворювачі, накопичувачі та джерела енергії [2].

Особливу увагу привертають гетероструктури (ГС) побудовані на основі цих кристалів. Створення таких штучних матеріалів, за рахунок ефекту розмірного квантування, дозволяє істотно та керовано модифікувати їхні фізичні властивості. Однак, в елементарних комірках β-InSe та In_4Se_3 містяться десятки атомів, що при наявності декількох шарів у ГС призводить до того, що їхня загальна кількість у надкомірці стає настільки великою, що це ускладнює, або взагалі унеможливлює проведення першопринципних розрахунків. Також, оскільки параметри кристалічних ґраток цих селенідів індію відрізняються, то при формуванні ГС на гетеропереході обов'язково виникатимуть напруження неузгодженості, які необхідно враховувати при знаходженні як енергетичних, так і структурних параметрів профілю ГС.

З огляду на вищесказане, завданням нашої роботи є моделювання енергетичних станів напружених ГС на основі цих матеріалів в рамках найчастіше вживаного для таких розрахунків методу ефективної маси [3], який добре зарекомендував себе при розгляді класичних надграток (НГ) [4, 5]. Цей підхід також відомий під назвою методу обвідної функції (ОФ).

У першому пункті нашої роботи приведені основні структурні параметри розглядуваних матеріалів та досліджена їхня модифікація під дією напружень неузгодженості. В другому пункті роботи представлені результати та аналіз розрахунків мінізонного спектру ГС $(\beta\text{-InSe})_n/(In_4Se_3)_m$ з різними співвідношеннями товщин шарів *n* та *m*. Завершує роботу аналіз отриманих результатів моделювання надгратки.

Параметри β-InSe та In_4Se_3

β-InSe кристалізується в гратці з симетрією просторової групи D_{6h}^4. Параметри гратки β-InSe *a* =4.048 Å, *c* =16.930Å [6]. Кристалічна ґратка другого матеріалу-компоненту In_4Se_3, належить до орторомбічної сингонії і має симетрію просто-

рової групи D_{2h}^{12}. Параметри цього матеріалу, як випливає з рентгеноструктурних досліджень [7], рівні a = 15.297 Å, b = 12.308 Å, c = 4.081 Å. Значення ширини забороненої зони для β-InSe та In_4Se_3 рівні E_g=1.26 еВ, E_g=0.64 еВ, відповідно [7, 8]. Також слід відзначити, що обидва кристали мають шарувату структуру, що сприяє створенню високоякісних гетеропереходів на їхній основі.

Для побудови ефективного потенціалу надструктури важливою є інформація про глибину залягання стелі валентної зони розглядуваних матеріалів відносно вакууму, яку можна оцінити, виходячи з інформації про термодинамічну роботу виходу. Згідно [9], величина термодинамічної роботи виходу в матеріалі β-InSe χ=4.3 еВ, а термодинамічна робота виходу для In_4Se_3 становить χ_n=4.8 еВ і χ_p=5.3 еВ (в залежності від типу провідності матеріалу) [10]. Для наших модельних розрахунків ми взяли середнє значення $\chi = ½(\chi_n+\chi_p) = 5.05$ eV. Вказані параметри дозволяють оцінити величину розриву валентних зон, яка виявляється рівною ΔE_v=0.5 еВ.

Як показано в роботі [11], значення приведеної ефективної маси для β-InSe рівні m_n=0.143, m_p=1.54. Для кристалу In_4Se_3 ефективні маси були розраховані нами шляхом квадратичної апроксимації закону дисперсії одержаного з перших принципів. Ці значення m_n=0.083, m_p=0.052, добре корелюють з результатами аналогічних оцінок (m_n=0.076, m_p=0.056) наведених в роботі [12]. Слід відмітити, що за рахунок наявності низькоенергетичної непараболічності в обох селенідах індію в околі краю забороненої зони вказані динамічні параметри можуть бути одержані лише наближено. Вони мають бути k-залежними, але для уникнення зайвих ускладнень ми використовували усереднені значення.

Для оцінки і відповідної перебудови енергетичного спектру матеріалів-компонентів нами були використані відомості про пружні властивості розглядуваних селенідів індію. В таблиці 1 приведені значення пружних модулів досліджуваних структур взяті з літератури.

Таблиця 1

Експериментальні значення пружних модулів C_{ij}

	In_4Se_3, (ГПа) [13]	β-InSe, (ГПа) [14]
C_{11}	38.2	73
C_{22}	66.5	-
C_{33}	64.3	36
C_{12}	10.8	27
C_{13}	30.4	30
C_{23}	22.4	-

Моделювання гетеропереходу

Як показано в роботах [15, 16], ГС β-InSe/In_4Se_3, одержані методом посадки на оптичний контакт характеризуються високою якістю. Цей факт є не зовсім зрозумілим, оскільки кристалічна будова In_4Se_3 не є типово шаруватою (гофровані шари), на відміну від структури β-InSe. У зв'язку з цим, актуальним постає питання про спорідненість структур β-InSe та In_4Se_3. В роботі [17] проаналізовано причини спорідненості цих структур на мікроскопічному рівні за рахунок встановлення подібності симетрії та відповідності атомів у розглядуваних шарах. Такий підхід може бути використаний при *ab initio* дослідженнях. Однак метод ефективної маси вимагає континуального опису надкомірки. Тому необхідно розрахувати рівноважну конфігурацію системи елементарних комірок цих матеріалів з урахуванням пружних деформацій на гетеропереході. Ця методика представлена в даному пункті нашої роботи.

Як схематично показано на рис. 1 трансляційно-інваріантна надкомірка гетероструктури β-InSe/In_4Se_3 може бути змодельована з трьох елементарних комірок In_4Se_3 та дванадцяти елементарних комірок β-InSe.

Знайдемо величини деформацій, що виникають в розглядуваних матеріалах. Для цього використаємо відомі співвідношення теорії пружності [18] та експериментальні значення модулів жорсткості C_{ij} (табл. 1).

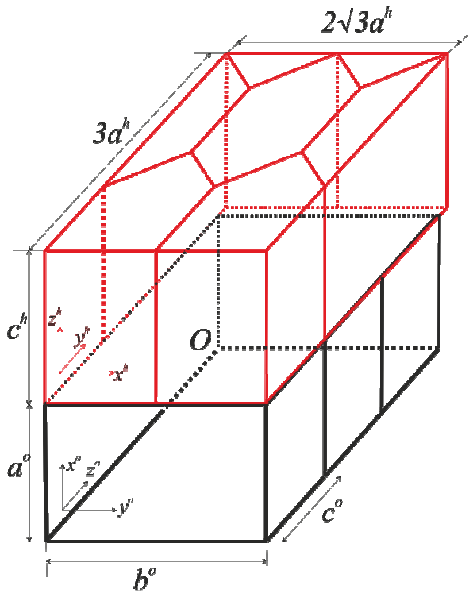


Рис. 1. Схематичне зображення гетеро переходу β-InSe/In_4Se_3.

Для запису умов рівноваги пружних сил знайдемо вирази для компонентів тензорів деформації в обох структурах. Для цього запишемо координати векторів елементарної комірки β-InSe в недеформованому стані:

$$\vec{a}_1 = \left(\sqrt{3}a,0,0\right);\ \vec{a}_2 = \left(0,a,0\right);\ \vec{a}_3 = \left(0,0,c\right);$$

і координати базисних векторів після деформації:

$$\tilde{\vec{a}}_1 = \left(\sqrt{3}a + 2dx,3dy,0\right);\ \tilde{\vec{a}}_2 = \left(0,a+dy,0\right);$$
$$\tilde{\vec{a}}_3 = \left(0,0,c+dz\right).$$

Для розрахунку компонентів ε_{ij}, скористаємось виразом [19]:

$$2\varepsilon_{ij} = \frac{\left(\tilde{\vec{a}}_j\tilde{\vec{a}}_k - \vec{a}_j\vec{a}_k\right)}{|\vec{a}_j||\vec{a}_k|}. \qquad (1)$$

Компоненти тензора деформації для кристала гексагональної сингонії мають вигляд:

$$\varepsilon_{11}^h = \frac{dx^h}{2\sqrt{3}a^h};\ \varepsilon_{22}^h = \frac{dy^h}{3a^h};\ \varepsilon_{33}^h = \frac{dz^h}{c^h};$$

для кристала орторомбічної сингонії:

$$\varepsilon_{11}^o = \frac{dx^o}{a^o};\ \varepsilon_{22}^o = \frac{dy^o}{b^o};\ \varepsilon_{33}^o = \frac{dz^o}{3c^o}; \qquad (2)$$

(величини індексів “h” та “o” відносяться до гексагональної та орторомбічної комірок відповідно).

При виникненні деформації повинна виконуватись умова рівності сил, що діють на одиницю площі поверхні однієї комірки зі сторони іншої комірки.

Вираз для зовнішньої сили має наступний вигляд [18]:

$$F_i = P_i df = \sigma_{ij} df_j \qquad (3)$$

σ_{ij} – тензор напружень, df – елемент площі, до якої прикладена сила.

Тензор напружень можна визначити із співвідношення [17]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \varepsilon_{ik}}, \qquad (4)$$

де **F** – вільна енергія .

Скориставшись виразами для вільної енергії, які приведені в роботі [18], для кристалів з гексагональною і ромбічною сингоніями запишемо тензори напружень обох кристалів:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11}^h &= C_{11}^h\varepsilon_{11}^h + C_{12}^h\varepsilon_{22}^h + C_{13}^h\varepsilon_{33}^h \\
\sigma_{22}^h &= C_{12}^h\varepsilon_{11}^h + C_{11}^h\varepsilon_{22}^h + C_{13}^h\varepsilon_{33}^h \\
\sigma_{33}^h &= C_{13}^h(\varepsilon_{11}^h + \varepsilon_{22}^h) + C_{33}^h\varepsilon_{33}^h \\
\sigma_{11}^o &= C_{11}^o\varepsilon_{11}^o + C_{12}^o\varepsilon_{22}^o + C_{13}^o\varepsilon_{33}^o \\
\sigma_{22}^o &= C_{12}^o\varepsilon_{11}^o + C_{22}^o\varepsilon_{22}^o + C_{23}^o\varepsilon_{33}^o \\
\sigma_{33}^o &= C_{13}^o\varepsilon_{11}^o + C_{23}^o\varepsilon_{22}^o + C_{33}^o\varepsilon_{33}^o
\end{aligned} \qquad (5)$$

Згідно формули (4), компоненти сил пружності, що виникають в обох структурах матимуть вигляд:

$$\begin{aligned}
F_1^h &= \sigma_{11}^h(3a^h + dy^h)(c^h + dz^h); \\
F_2^h &= \sigma_{22}^h(2\sqrt{3}a^h + dx^h)(c^h + dz^h); \\
F_3^h &= \sigma_{33}^h(2\sqrt{3}a^h + dx^h)(3a^h + dy^h); \\
F_1^o &= \sigma_{11}^o(b^o + dy^o)(3c^o + dz^o); \\
F_2^o &= \sigma_{22}^o(a^o + dx^o)(3c^o + dz^o); \\
F_3^o &= \sigma_{33}^o(b^o + dy^0)(a^o + dx^o).
\end{aligned} \qquad (6)$$

Маючи вирази для сил, запишемо умову рівноваги обох систем комірок – гексагональної і орторомбічної:

$$-F_1^h = F_2^o;\ -F_2^h = F_3^o;$$
$$F_3^h = 0;\ F_1^o = 0. \qquad (7)$$

Додатково запишемо умови співпадіння геометричних розмірів деформованих комірок:

$$3a^h + dy^h = 3c^o + dz^o,$$
$$2\sqrt{3}a^h + dx^h = b^o + dy^o.$$

Розв'язавши систему (7), отримаємо значення компонентів тензора деформації ε_{ij} для гексагональної і орторомбічної систем. Вони наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення теоретично розрахованих компонентів тензорів деформації для гексагональної і орторомбічної структур

ε_{11}^h	ε_{22}^h	ε_{33}^h
-0.067	-0.004	0.059
ε_{11}^o	ε_{22}^o	ε_{33}^o
-0.008	0.063	-0.012

Отримані значення ε_{ij} дозволяють оцінити зміни dx^o, dz^h параметрів гратки в напрямку росту ГС. А це, в свою чергу, дозволяє оцінити зміну ширин ям та бар'єрів. Нові значення параметрів становлять: $\tilde{a}^o = 15.172\,\text{Å}$, $\tilde{c}^o = 17.933\,\text{Å}$, відповідно. Отже, за рахунок деформації, ширина бар'єру зменшується, а ширина ями збільшується.

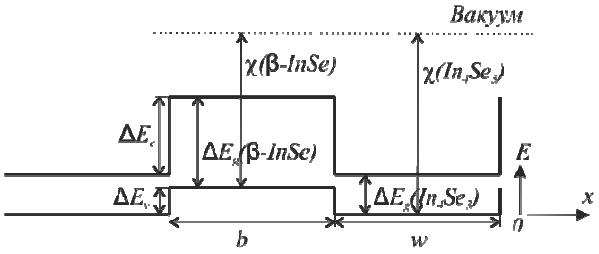


Рис. 2. Схема енергетичного профілю НГ β-InSe/In_4Se_3

На рис. 2 схематично зображено енергетичний профіль ГС, що складається з періодично розташованих ям та бар'єрів сформованих краями валентних зон та зон провідності, що розташовані в точці Г зон Бріллюена β-InSe та In_4Se_3.

Моделювання надграток з різними співвідношеннями товщин шарів

Результати розрахунку енергетичних проміжків між нижніми мінізонами досліджуваної ГС в залежності від співвідношення товщин шарів (n_w та n_b) без (ΔE) та ($\Delta\tilde{E}$) при врахуванні зміни їхньої товщини за рахунок деформації напружень невідповідності, представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення теоретично розрахованих енергетичних проміжків між нижніми мінізонами надгратки β-InSe/In_4Se_3

n_w	n_b	ΔE, *eB*	$\Delta\tilde{E}$, *eB*
0.5	0.5	0.844	0.846
0.5	1	1.021	0.950
0.5	2	1.122	1.137
1	0.5	0.546	0.528
1	1	0.631	0.621
1	2	0.658	0.655
2	0.5	0.370	0.368
2	1	0.430	0.425
2	2	0.424	0.419

Як можна побачити, вплив деформації на енергетичне положення мінізон може сягати величини порядку 0.1 еВ. Відзначимо, що неузгодженість параметрів завжди має місце, і її слід враховувати при інтерпретації експериментальних досліджень (наприклад, оптичних, електрофізичних), фізичних властивостей розглядуваних ГС.

Висновки

При виникненні напружень на реальних гетеропереходах енергетичні стани вихідних кристалів теж зазнаватимуть змін. Тому слід очікувати додаткових зсувів положень екстремумів зон, що може призвести до перебудови енергетичного профілю ГС (зміна глибини ям та висоти бар'єрів), при якому

відбудеться зміщення рівнів енергії мінізонного спектру надгратки. Для точного визначення впливу деформацій на положення країв зон, вихідних матеріалів необхідно привести громіздкі першопринципні розрахунки еволюції положень екстремумів зонної структури, що буде виконано у наступних роботах.

Розраховані в нашій роботі енергетичні проміжки між мінізонами (у перерахунку на величину довжини хвилі) попадають у експериментально визначений інтервал довжин хвиль $\lambda \sim (1.0 \div 1.8)$ мкм, що відповідає максимуму фоточутливості споріднених гетероструктур [16]. Цей результат свідчить про адекватність запропонованої моделі та використаних наближень.

Автори статті висловлюють подяку проф. Хархаліс Л.Ю. за цінні поради і інтерес до даної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Sznajder M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu., Bercha D.M. Similatiries of the band structure of In_4Se_3 and InSe under pressure and peculiarities of the creation of the band gap // Phys. Stat. Sol. B. – 2006. – Vol. 243. №3 – P. 592-609.
2. Симашкевич А.В., Гашин П.А. Гетеропереходы на основе халькогенидных полупроводников // Неорган. мат-лы. – 1989. – Т.25, №11. – С. 1890–1894.
3. Luttinger J.M., Kohn W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields // Phys. Rev. – 1955. – V. 97, №4. – P. 869–883.
4. Ando T., Wakahara S., Akera H. Connection of envelope functions at semiconductor heterointerfaces. I. interface matrix calculated in simplest models // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40, №17. – P. 11609–11618.
5. Ivchenko E.L., Pikus G. Superlattices and optical phenomena, (Springer Verlag, Berlin, 1995).
6. Man L.I., Imamov R.M. and Semiletov S.A. Crystal structure of thallium telluride Tl_5Te_3. Kristallografia.—1979. – V.21, № 3. – P.628.
7. Camassel J., Merle P., Mathieu H. Photovoltac efficiency of InSe solar cells // Phys. Rev. B.—1978. – №17. – P. 4718.
8. Bercha D.M., Borets A.N., Stakhyra I.M., Towstyuk K.D. The Band Edge and Energy Spectrum of In_2Se // Phys. Stat. Sol. –1967. – V. 21. – P.769.
9. Дверій О.Р., Галій П.В., Ненчук Т.М., Лозовий Я.Б. Структура та УФЕС-спектри поверхонь сколювання (100) шаруватого напівпровідникового кристалу In_4Se_3 під дією іонізуючого опромінення та експозиційного фактора // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2008». – Київ, 2008. – С. 22.
10. Бакуменко В., Ковалюк З., Тишин Е., Чишко В. Влияние “старения” поверхности моноселенидов галлия и индия на работу выхода и фотоэлектрические свойства // Физ. электроника. – 1979. – №19. – С. 123-126.
11. Abdullaev, G.B., Tagirov, V.I., Kyazym-Zade A.G., Panakhov M.M., Guliev A.O., Salmanov V.M. Indium selenide (InSe) effective masses, polaron coupling constant and related parameters // Fiz. Tekh. Poluprovodn. 14 (1980) 2228; Sov. Phys. Semicond. (English Transl.) 14 (1980) 1320.
12. Jong-Soo Rhyee,[1,a)] Eunseog Cho,[1] Kyu Hyoung Lee,[1] Sang Mock Lee,[1] Sang I[l] Kim, [1]Hyun-Sik Kim,[1] Yong Seung Kwon,[2] and Sung Jin Kim[3]. Thermoelectric properties and anisotropic electronic band structure on the In_4Se_{3-x} compounds // Materials Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology, Yong-In 446-712, Republic of Korea.
13. Курячий В.Я., Богачев В.Ю., Михальченко В.П., Стахира И.М. Упругие свойства In_4Se_3 // Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы. – 1986. – Т.22, №5. – С.855 – 856.
14. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. – 1988. – Т. 155, №1. – С. 89-127.

15. Катеринчук В.Н., Ковалюк М.З., Огородник А.Д. Гетероструктуры на основе селенидов индия // Неорган. мат-лы. – 1996. – Т.32, №8. – С. 937–940.
16. Катеринчук В.Н., Ковалюк З.Д., Огородник А.Д. Гетеропереходы InSe-In_4Se_3 с полосой фоточувствительности 1.0–1.8 мкм // ФТП. – 1994. – Т.28, №12. – С. 2096–2098.
17. Берча Д.М., Рущанський К.З., Хархаліс Л.Ю. Спорідненість структур і динаміка гратки кристалів InSe та In_4Se_3 // Перша українська школа-семінар з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів. – Львів. – 1999. – С. 36.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. – М.: Наука, 1965. – Т.7.
19. Голдсмит Г. Дж. Задачи по физике твердого тела. – М.: Наука, 1976. – С. 27.
20. Берча Д.М., Митин О.Б, Раренко И.М. Хархалис Л.Ю., Берча А.И. Зонная структура ромбических кристаллов CdSb, ZnSb и In_4Se_3 при деформациях и моделирование сверхрешеток // ФТП. – 1994. – Т.28, №7. – С. 1249-1256.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2013

T.Ya. Babuka, K.E. Glukhov
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

MODELING OF THE ENERGY STATES OF STRAINED HETEROSTRUCTURES BASED ON β-InSe/In_4Se_3

Within the effective mass approximation minibands energies of the $(\beta\text{-InSe})_n/(In_4Se_3)_m$ superlattices with different ratios of thickness of layers *n/m* have been calculated. The theoretical calculation of the components of the strain tensor ε_{ij}, which corresponds to the equilibrium state of the heterojunction have been conducted. The influence of deformation on the charge carriers' energy in these heterostructures was analyzed.

Keywords: heterostructure, superlattices, the effective mass approximation, envelope function, indium selenide, the theory of elasticity.

Т.Я. Бабука, К.Е. Глухов
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ НАПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ β-InSe/In_4Se_3

В рамках метода эффективной массы, рассчитана энергия минизон сверхрешеток $(\beta\text{-InSe})_n/(In_4Se_3)_m$ с различными соотношениями толщин слоев *n/m*. Проведен теоретический расчет компонент тензора деформаций ε_{ij}, который соответствует равновесному состоянию гетероперехода. Проанализировано влияние деформации на изменение величины энергии носителей заряда в этих гетероструктурах.

Ключевые слова: гетероструктура, сверхрешетка, метод эффективной массы, огибающая функция, селениды индия, теория упругости.

УДК 538.913

О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, І.І. Небола
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ДОСЛІДЖЕННЯ СИМЕТРІЇ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ КРИСТАЛІВ $Hg_3Te_2Cl_2$

Проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході. Отримано розклад повного коливного зображення досліджуваного кристалу $Hg_3Te_2Cl_2$ та його розклади по незвідних зображеннях для кожного атому кристалічної гратки, відповідно.

Ключові слова: просторова група, коливне зображення, незвідне зображення, концепція надпросторової симетрії, сингонія.

Вступ

Для дослідження фізико-хімічних властивостей кристалів особливо актуальним є проведення попереднього детального симетрійного аналізу коливних представлень. Ця необхідність також зумовлена ускладненнями при виявленні і встановленні певних закономірностей. Дуже важливе значення має дослідження взаємозв'язку кристалічної структури з енергетичним і фононним спектрами, фазовими переходами і властивостями сполук.

Науковий інтерес до дослідження складних сполук змінного складу типу $Hg_3X_2Hal_2$ (де X-S, Se, Te; Hal - F, Cl, Br, I) зумовлений їх широким використанням в якості матеріалів оптоелектроніки. Сполуки халькогалогенідів володіють важливими фізико-хімічними та фізичними властивостями: мають широкі області пропускання в видимій та ІЧ областях, високі значення показників заломлення та чітко виражену анізотропію.

У статті проведено симетрійний аналіз, виходячи з принципів концепції надпросторової симетрії, згідно якої коливні зображення можуть бути отримані для кожної позиції атомів. Даний підхід дозволяє описати за допомогою незвідних зображень в кожній точці зони Брилюена енергетичні зони або вітки фононного спектру, передбачити стик зон, екстремальні точки і закони дисперсії в їх околі.

В досліджуваній структурі типу $Hg_3Te_2Cl_2$ спостерігаються різні комбінації базисних векторів протокристалу та реального кристалу. Для неї задаються наступні комбінації базисів: ПКР (a, 0, 0) та ОЦК (2a, 2a, 2a). Саме вони дозволяють визначити повні сукупності векторів модуляції, а на їх основі побудувати модуляційні функції заповнення і зміщення. Надпросторовий підхід з використанням (3+d)-вимірного базису дозволяє досліджувати з єдиної точки зору широкий ряд сполук, базуючись на понятті базової структури та збільшенні розмірності простору.

Опис симетрії структури кристалів $Hg_3Te_2Cl_2$

Для дослідження вибрано кристалічну структуру кубічної сингонії $Hg_3Te_2Cl_2$. Сполуки халькогалогеніду ртуті кристалізуються у федорівській групі T^5-$J2_13$.

Структура представляє собою тримірний каркас із атомів ртуті і телура з атомами хлора в його пустотах. Атоми ртуті розміщені в викривлених (деформованих) октаедрах $[HgTe_2Cl_4]$, атоми телура тригонально-пірамідально координовані атомами ртуті $[TeHg_3]$ з осями третього порядку вздовж об'ємних діагоналей елементарного куба. Для структури характерні нескінчені гвинтоподібні ланцюжки –Hg-Te-Hg-Te- по чотири на комірку з найменшою міжатомною відстанню 2.65A. Найменші

віддалі Hg-Cl і Te-Cl відповідно 2.99 і 3.96A.

Елементарна комірка об'ємоцентрованої кубічної гратки містить чотири формульні одиниці, її гексагональні грані представляють собою ділянки площин, які проведені перпендикулярно до ліній, що з'єднують центральний атом з його ближніми сусідами (вертикалі куба), поділяючи ці лінії пополам [2,6]. Атоми займають позиції 12Hg (b) [0.31 0 0.25], 8Te (a) [0.28 0.28 0.28], 8Cl (a) [0.025 0.025 0.025], які визначаються за схемою:

12B (2) – {x, 0, 1/4}, {1/2-x, 0, 3/4}, {1/4, x, 0}, {0, 1/4, x}, {3/4, 1/2-x, 0}, {0, 3/4, 1/2-x};

8A (3) – {x, x, x}, {1/2 + x, 1/2-x, -x}, {1/2-x, -x,1/2+x}, {-x, 1/2+x, 1/2-x}.

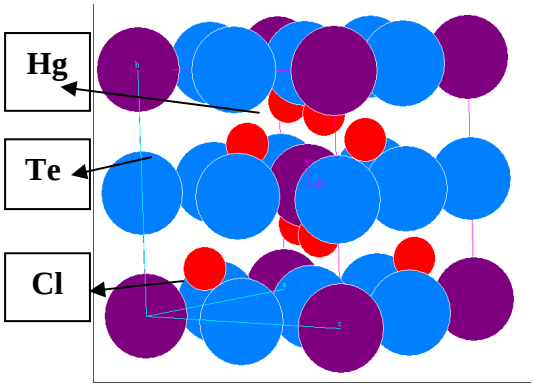


Рис.1. Кристалічна структура $Hg_3Te_2Cl_2$.

Оскільки гратка Браве – об'ємноцентрована, то примітивна комірка містить 14 атомів. Період гратки a=9.33A. Просторовій групі T^5 відповідають наступні набори можливих атомних позицій: $C_2(4)$, $C_2(6)$, $C_1(12)$ [5]. Рентгеноструктурний аналіз показує, що атоми Te і Cl займають позиції, симетрія яких описується точковою групою C_3, а атоми Hg займають позиції з симетрією C_2.

Проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході. Для побудови повного коливного зображення використовуємо просторову групу T^5–$J2_13$ згідно Ковальова [6]. Застосування теорії груп до класифікації коливних мод кристалів в різних точках зони Бріллюена (ЗБ) передбачає визначення повного коливного зображення, яке відповідає коливним степеням вільності для певного k. Класифікація коливань в певній точці ЗБ для визначеного вектора: $(k - q)$, де $q = D^* b^*$, який може приймати N квазідискретних значень. Для кристалів типу $Hg_3Te_2Cl_2$ загальне число коливних ступенів вільності для атомів примітивної комірки дорівнює 14.

Для отримання розкладу повного коливного представлення за незвідними зображеннями в надпросторовому підході достатньо знати характери, які визначаються сумою діагональних елементів зображення [6]:

$$\chi(g_3, g_d) = \chi(R_3) \sum_{\substack{j, j=j' \\ R_d b^* = b^*}} exp\{ i(k - \Delta^* b^*) u(j) \}, \quad (1)$$

де (g_3, g_d) – просторові елементи, (R_3, R_d) – точкові елементи, $\Delta^* b^* = q$, b^* – обернений базовий вектор фазового простору, $u(j)$ служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при їх дії на модуляційні функції. Співвідношення (1) справджується для симморфних груп та для випадків, коли k розміщений в центрі ЗБ чи на її границі.

Слід відмітити, що розклад сукупності незвідних зображень для окремої позиції дозволяє порівнювати теоретико-груповий опис при різних можливих варіантах заповнення їх атомами різного сорту (табл. 1, 2, 3).

Таблиця 1

Розклади незвідних зображень для атомів хлору

Атом	Незвідні зображення
$Cl(000)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Cl(2a00)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Cl(02a0)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Cl(002a)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$

В результаті вклад чотирьох атомів хлору в повне коливне представлення має наступний вигляд:

$$\Gamma(4Cl) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 3\tau_4 \qquad (2)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Таблиця 2

Розклади незвідних зображень для атомів телура

Атом	Незвідні зображення
$Te(aaa)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(\bar{a}aa)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(a\bar{a}a)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(aa\bar{a})$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$

Аналогічний вклад в повне коливне зображення дають і чотири атоми телура:

$$\Gamma(4Te) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 3\tau_4 \qquad (3)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Таблиця 3

Розклади незвідних зображень для атомів ртуті

Атом	Незвідні зображення
$Hg(aa0)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(a0a)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(0aa)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(\bar{a}a0)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(a0\bar{a})$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(0\bar{a}a)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$

Вклад шести атомів ртуті в повне коливне зображення є найбільшим:

$$\Gamma(6Hg) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 5\tau_4 \qquad (4)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Отже, повне коливне зображення можна представити у наступному вигляді:

$$\Gamma_{Hg_3Te_2Cl_2} = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 11\tau_4 \qquad (5)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення [τ_2, τ_3, τ_4 є активними в ІЧ поглинанні, а τ_1 – в комбінаційному розсіянні].

Висновки

Використання надпросторового підходу [1-3] дозволяє проаналізувати розклад коливних зображень по незвідним зображенням як для окремої позиції орбіти, так і всієї орбіти атомів певного сорту і, тим самим, дослідити вклад певного сорту атомів в повне коливне зображення складного кристалу типу $Hg_3Te_2Cl_2$.

Розклад незвідних зображень для окремої позиції атомів структури типу $Hg_3Te_2Cl_2$ дає можливість порівнювати теоретико-груповий опис при різних варіантах заповнення атомами різного сорту. Саме використання концепції надпросторової симетрії дозволяє послідовно досліджувати особливості одночастинкових спектрів складних кристалічних утворень в залежності від їх композиційного упорядкування в структурі $Hg_3Te_2Cl_2$.

Даний підхід є перспективним для дослідження структур з великою кількістю атомів в елементарній комірці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Janssen T., Janner A. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal phases // Ph. - 1984. - Vol.126A. - P. 163-176.
2. Пуле А., Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. – М: Изд. «Мир». - 1973. - 433 с.
3. Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – № 2. – 1998. – С. 54-57.
4. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240с.
5. Fateley W.G., McDevitt N.T., Bentley F.F. Appl. Spectr., 1971. - Vol.25, №2. - P. 155-173.
6. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, т.2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

Стаття надійшла до редакції – 16.05.2014

O.V. Bokotey, O.O. Bokotey, I.I. Nebola
Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

THE STUDY OF VIBRATIONAL SPECTRA SYMMETRY OF CRYSTALS $Hg_3Te_2Cl_2$

The vibrational symmetry decomposition have been received using the method of classification vibrational modes in superspace approach. Decomposition of the full vibrational representation of the investigated crystal $Hg_3Te_2Cl_2$ and its decompositions after irreducible representations for each atom of a crystalline lattice have been obtained.

Keywords: space group, oscillatory representation, irreducible representation, the superspace symmetry concept, syngony.

О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, И.И. Небола
Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54

ИССЛЕДОВАНИЕ СИММЕТРИИ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ $Hg_3Te_2Cl_2$

Проведено разделение колебаний по типам симметрии, используя метод классификации колебательных мод в сверхпространственном подходе. Получено полное колебательное изображение исследуемого кристала $Hg_3Te_2Cl_2$ и его разложения по неприводимым представлениям для каждого атома кристаллической решетки, соответственно.

Ключевые слова: пространственная группа, колебательное представление, неприводимые представления, концепция сверхпространственной симметрии, сингония.

УДК 536.759, 537.312

М.І. Мар’ян, Н.В. Юркович
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: mcmaryan@mail.rambler.ru

ВПЛИВ РОЗУПОРЯДКУВАННЯ НА СТРУКТУРУ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА СИНЕРГЕТИЧНІ ЕФЕКТИ

Показано, що самоузгоджений розгляд динаміки коливань атомів, перебудови локальних атомних потенціалів та спектру низькочастотних збуджень некристалічних тіл дає змогу отримати температурні залежності структурно-чутливих параметрів – середньоквадратичних зміщень, частот коливань атомів та коефіцієнта теплового розширення; провести комп’ютерне моделювання ангармонійних вкладів в залежності від технологічних режимів одержання.

Ключові слова: некристалічний стан, синергетичні ефекти, процеси самоорганізації, нестійкість, середньоквадратичні зміщення атомів, структурно-чутливі параметри, самоузгоджений розгляд

Вступ

Структура та властивості некристалічних тіл (НКТ) залежать від умов одержання, що свідчить про можливість цілеспрямованого керування їх параметрами в залежності від технологічних режимів синтезу. Оскільки стійкість некристалічних матеріалів визначається способом формування матриці каркасу та особливостями просторового впорядкування, то викликає значний інтерес розгляд впливу умов синтезу на динамічні характеристики і область стійкості халькогенідних стекол.

У даній статті представлено результати дослідження впливу технологічних умов одержання на структуру та структурно-чутливі параметри некристалічних матеріалів на прикладі склоподібного As_2S_3.

Вплив умов синтезу на динамічну стійкість некристалічних матеріалів

Розглянемо вплив порушення ближнього та середнього порядків, обумовленого зміною умов синтезу, на динамічну стійкість некристалічних тіл. НКТ володіють змішаним типом хімічного зв’язку і є сукупністю випадково орієнтованих і упакованих молекулярних фрагментів (зв’язаних елементів ланцюгів і шарів, які містять $N_m = 10^2 \div 10^3$ атомів [1]), коливальні рухи яких характеризуються двома степенями вільності: трансляційною і лібраційною. Гамільтоніан такої системи з урахуванням локальної анізотропії системи задамо таким чином:

$$H = H_1 + H_2, \qquad (1)$$

де

$$H_1 = \sum_{n=1}^{N} \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 + \sum_{n=1}^{N} \frac{J}{2} \dot{\varphi}_n^2 + U(R_1,..., R_N, \psi_1,..., \psi_N)$$

– гамільтоніан взаємодії фрагментів,

$$H_2 = \sum_s \frac{m}{2} \dot{v}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} F\left(a_s - a_{s'}\right)$$

– гамільтоніан взаємодії атомів всередині фрагментів; R_n, ψ_n – оператори координати та кута розвороту n-го молекулярного фрагменту; u_n, φ_n – оператори трансляційного і лібраційного зміщень фрагментів; J, $M = N_m m$ – момент інерції та маса фрагменту; m – маса атому; a_s – оператор координати атома всередині структурних елементів. Обмежимось розглядом ідентичних фрагментів, що еквівалентно виді-

ленню найбільш вірогідної конфігурації кластеру в матриці НКТ [2] і є обґрунтованим при дослідженні їх динамічної стійкості [3].

В області температур розм'якшення хімічні зв'язки атомів всередині фрагментів практично не активуються оскільки $k_B T_g << F_0$, де F_0 – енергія дисоціації ковалентного зв'язку атомів всередині фрагментів, і наближено можна вважати, що процес втрати динамічної стійкості пов'язано зі зміною міжмолекулярного зв'язку, який описується гамільтоніаном H_1 [4]. Згідно з підходом, запропонованим Боголюбовим М.М. [5] при дослідженні динаміки нерівноважних систем, виділимо на шкалі часу найбільш характерні часові інтервали: t_1 – характерний час перегрупування окремих фрагментів, який визначається міжмолекулярною взаємодією, t_2 – характерний час перегрупування фрагментів всієї системи, t_3 – характерний час перегрупування атомів всередині фрагменту, який визначається ковалентною складовою зв'язку. Для розглядуваної системи $t_1 << t_2 << t_3$ і t_2 співпадає з часом дослідження $t_{\exp}$ процесу розм'якшення системи. Це дає підставу при дослідженні динамічної стійкості НКТ обмежитись часовим інтервалом $t \le t_2$.

У розглядуваній моделі задамо порушення ближнього і середнього порядків флуктуаціями відстані і кутів між зв'язками атомів та молекулярними фрагментами. З врахуванням „замороженого" позиційного розупорядкування відстані між центрами мас, кути розвороту сусідніх фрагментів запишемо у вигляді:

$$R_{n+1} - R_n = l_n + u_{n+1} - u_n, \;\; \psi_{n+1} - \psi_n = \Psi_n + \varphi_{n+1} - \varphi_n,$$
$$l_n = \langle l \rangle_c + \gamma_n Q, \;\; \Psi_n = \langle \varphi \rangle_c + \beta_n \zeta, \tag{2}$$

де $\langle ... \rangle_c$ – усереднення по випадковому полю флуктуацій відстаней та кутів розвороту фрагментів з розподілом Гауса

$$\Re(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot Q} \exp\left(- \frac{(l - \langle l \rangle_c)^2}{2Q^2} \right),$$
$$\Re(\Psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot \zeta} \exp\left(- \frac{(\Psi - \langle \varphi \rangle_c)^2}{2\xi^2} \right);$$

γ_n, β_n – випадкові величини, для котрих $\langle \gamma_n \rangle_c = 0, \; \langle \beta_n \rangle_c = 0$ та умови нормування $\langle \gamma_n{}^2 \rangle_c = 1, \; \langle \beta_n{}^2 \rangle_c = 1$ Ступінь безпорядку характеризується величинами $Q, \; \varsigma$.

Розкладемо потенціальну енергію взаємодії молекулярних фрагментів в ряд по степенях відносних зміщень:

$$U(R_1,...,R_N,\Psi_1,...,\Psi_N) = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{1..k} u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \;, \tag{3}$$

$$\text{де } \Phi_{1..k}(l_1,...,l_N,\psi_1,...,\psi_N) = \left(\frac{\partial^k U}{\partial u_1 \cdots \partial u_j \partial \varphi_{j+1} \cdots \partial \varphi_N} \right)\Bigg|_0$$

Рівняння руху для гейзенбергівських операторів зміщень $u_n(t), \;\; \varphi_n(t)$ запишемо у вигляді:

$$\frac{\partial u_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[u_n(t), H] = \frac{1}{i\hbar}[u_n(t), P_n(t)] = \frac{1}{\hbar}\frac{P_n(t)}{M} \quad ,$$
$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\vec{P}_n(t), H] = \frac{1}{i\hbar}[\vec{P}_n(t), U] = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!(k-j)!} \sum_{1..k} \Phi_{n_{1...k}} u_1 \cdots u_j \varphi_{j+1} \cdots \varphi_k \;,$$

$$\frac{\partial \varphi_m(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\varphi_m(t), H] = \frac{1}{i\hbar}[\varphi_m(t), J\dot{\varphi}_m(t)] = \frac{1}{\hbar}\dot{\varphi}_m ,$$

$$\frac{\partial (J\dot{\varphi}_m)}{\partial t} == \frac{1}{i\hbar}[J\dot{\varphi}_m, U] = -\frac{i}{\hbar}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j)!}\sum_{1..k}\Phi_{m_{1...k}}u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k$$

З використанням (1), (3), одержимо

$$M\frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = -\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j)!}\sum_{1..k}\Phi_{n_{1...k}}u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k , \quad (4)$$

$$J\frac{\partial^2 \varphi_m}{\partial t^2} = -\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j)!}\sum_{1..k}\Phi_{m_{1...k}}u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k$$

Скористаємось співвідношенням, яке описує загальні закономірності релаксаційного процесу зміни параметру нерівноважної системи $P(t)$ в результаті зміни температури, і згідно з яким відхилення від рівноважного значення $P(t)-P(\infty)$ пропорційне швидкості наближення системи до стану рівноваги

$$\frac{d\big(P(t)-P(\infty)\big)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{rel}}\big(P(t)-P(\infty)\big).$$

Характерні значення часів релаксації некристалічних матеріалів систем $As-S(Se)$ до рівноважного стану $\tau_{rel} \geq 10^8 c$ [2], тобто $1/\tau_{rel} << 1$.

Отже, враховуючи, що в лінійному наближенні $1/\tau_{rel} \approx 0$, рівняння руху для усередненого добутку операторів $u_n \cdot \dot{u}_n$ в представленні Гейзенберга

$$u_n(t) = \exp(iHt)u_n \exp(-iHt)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle u_n \cdot \dot{u}\rangle \approx 0$$

приводить до тотожності

$$\langle \dot{u}_n \rangle = -\langle u_n \ddot{u}_n \rangle . \quad (5)$$

Використовуючи (5), (4), отримуємо

$$M\langle (\dot{u}_n)^2 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j)!}\sum_{1..k}\Phi_{n_{1...k}}\langle u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k \cdot u_n(t)\rangle . \quad (6)$$

Аналогічно з тотожності $\frac{\partial}{\partial t}\langle \varphi_n \cdot \dot{\varphi}_n \rangle \approx 0$, отримуємо $\langle \dot{\varphi}_n \rangle = -\langle \varphi_n \ddot{\varphi}_n \rangle$ та

$$J\langle (\dot{\varphi}_n)^2 \rangle = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j)!}\sum_{1..k}\Phi_{n_{1...k}}\langle u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k \cdot \varphi_n(t)\rangle . \quad (7)$$

Враховуючи незалежність трансляційних та лібраційних коливань фрагментів, розчіпляємо кореляційні функції в псевдогармонічному наближенні [6]

$$\begin{aligned}
&\langle \varphi_n(t)\cdot u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k\rangle \approx \langle \varphi_n(t)\cdot u_{n'}(t)\rangle j\langle u_1\cdots u_{j-1}\varphi_j\cdots\varphi_{k-1}\rangle + \\
&+(k-j)\langle \varphi_n(t)\cdot\varphi_{n'}(t)\rangle\langle u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_{k-1}\rangle \\
&\langle u_n(t)\cdot u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_k\rangle \approx \langle u_n(t)\cdot u_{n'}(t)\rangle j\langle u_1\cdots u_{j-1}\varphi_j\cdots\varphi_{k-1}\rangle + \\
&+(k-j)\langle u_n(t)\cdot\varphi_{n'}(t)\rangle\langle u_1\cdots u_j\varphi_{j+1}\cdots\varphi_{k-1}\rangle .
\end{aligned} \quad (8)$$

Так як у випадку некристалічних матеріалів має зміст розглядати тільки усереднені по випадковому полю параметри системи, то будемо вважати, що розглядувана система є в середньому макроскопічно однорідною [4]. З урахуванням

(8), рівняння (6), (7) у наближенні парної взаємодії набувають вигляду

$$M\left\langle \dot{u}_n^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{i=l,\varphi}\tilde{\Phi}_{nm}^{li}D_{nm}^{li},$$

$$J\left\langle \dot{\varphi}_n^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{i=l,\varphi}\tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi i}D_{nm}^{\varphi i}, \qquad (9)$$

де $D_{nm}^{ll} = \left\langle (u_n - u_m)(u_n - u_m) \right\rangle$, $D_{nm}^{l\varphi} = \left\langle (u_n - u_m)(\varphi_n - \varphi_m) \right\rangle$, $D_{nm}^{\varphi\varphi} = \left\langle (\varphi_n - \varphi_m)(\varphi_n - \varphi_m) \right\rangle$ та перенормовані і усереднені по випадковому полю силові постійні мають вигляд:

$$\tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi\varphi} = \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!(k-j-1)!}\Phi_{n_{1\ldots k}}\left\langle (u_n - u_m)^j(\varphi_n - \varphi_m)^{k-j-1}\right\rangle,$$

$$\tilde{\Phi}_{nm}^{ll} = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{(j-1)!(k-j)!}\Phi_{n_{1\ldots k}}\left\langle (u_n - u_m)^{j-1}(\varphi_n - \varphi_m)^{k-j}\right\rangle$$

Для змішаного добутку $u_n\dot{\varphi}_{\cdot n}$ та тотожності $\frac{\partial}{\partial t}\left\langle u_n\dot{\varphi}_{\cdot n}\right\rangle \approx 0$ в лінійному наближенні по $1/\tau_{rel} << 1$ отримуємо

$$\frac{1}{2M}\sum_{m=1}^{N}\left(\tilde{\Phi}_{nm}^{l\varphi}D_{nm}^{\varphi\varphi} + \tilde{\Phi}_{nm}^{ll}D_{nm}^{l\varphi}\right) = \frac{1}{2J}\sum_{m=1}^{N}\left(\tilde{\Phi}_{nm}^{l\varphi}D_{nm}^{ll} + \tilde{\Phi}_{nm}^{\varphi\varphi}D_{nm}^{l\varphi}\right). \qquad (10)$$

У високотемпературному наближенні $\theta >> k_B T_D$, де T_D – температура Дебая, з врахуванням макроскопічної однорідності матеріалу та співвідношень (9), (10) приходимо до наступної самоузгодженої системи рівнянь відносно середньоквадратичних зміщень ближніх фрагментів $\overline{u^2} = \langle (u_{n+1} - u_n)^2 \rangle$, $\overline{\varphi^2} = \langle (\varphi_{n+1} - \varphi_n)^2 \rangle$, $\overline{z^2} = <(u_{n+1} - u_n)(\varphi_{n+1} - \varphi_n)>$:

$$k_B T = \overline{u^2}\left(\psi_{ll} - \frac{\psi_{l\varphi}^{\ 2}}{\psi_{ll}}\right),$$

$$k_B T = \overline{\varphi^2}\left(\psi_{\varphi\varphi} - \frac{\psi_{l\varphi}^{\ 2}}{\psi_{\varphi\varphi}}\right), \qquad (11)$$

$$k_B T = \overline{z^2}\left(\psi_{l\varphi} - \frac{\psi_{ll}\cdot\psi_{\varphi\varphi}}{\psi_{l\varphi}}\right),$$

де $\psi_{ll} = \partial^2\tilde{\Phi}(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c)/\partial\langle l\rangle_c^2$, $\psi_{l\varphi} = \partial^2\tilde{\Phi}(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c)/\partial\langle l\rangle_c\partial\langle\varphi\rangle_c$; $\psi_{\varphi\varphi} = \partial^2\tilde{\Phi}(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c)/\partial\langle\varphi\rangle_c^2$, $\tilde{\Phi}(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c)$ – парний самоузгоджений потенціал взаємодії.

Потенціал парної взаємодії молекулярних фрагментів виберемо у вигляді

$$\Phi(R,\psi) = V_0\left(\exp(-2\alpha(R-r)) - 2\exp(-\alpha(R-r))\right) - \eta_{ang}\exp(-\gamma_{ang}(R-r))\cos(2\psi) \qquad (12)$$

а ефективну взаємодію атомів всередині них опишемо через потенціал

$$F(a) = F_0\left(exp(-2\beta_a(a-a_0)) - 2exp(-\beta_a(a-a_0))\right) \qquad (13)$$

Тут r, a_0 – відстані між центрами мас фрагментів і атомами всередині них у гармонічному наближенні відповідно; параметр γ_{ang} враховує геометрію фрагментів і зв'язаний з їх середнім розміром L (для сильноанізотропних фрагментів (елементів ланцюгів та шарів) – $\gamma_{ang} \approx L^{-1}$, для ізотропних – $\gamma_{ang} \approx 10/L$); параметри $\alpha \approx 6/r$, $\beta_a \approx 6/a_0$.

Система рівнянь (11) сумісно з умовами квазірівноваги тіла у відсутності зовнішніх прикладених сил

$$\frac{\partial\tilde{\Phi}\left(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c\right)}{\partial\langle l\rangle_c} = 0, \quad \frac{\partial\tilde{\Phi}\left(\langle l\rangle_c, \langle\varphi\rangle_c\right)}{\partial\langle\varphi\rangle_c} = 0, \qquad (14)$$

стає замкнутою і дозволяє дослідити стійкість НКТ.

Самоузгоджені потенціали взаємодії в (11) визначаються згідно рівняння

$$\tilde{\Phi}(\langle l\rangle_c,\langle\varphi\rangle_c)=\tilde{V}_0(V^2-2V)-\tilde{\eta}\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2})), \tag{15}$$

$$\text{де } \tilde{V}_0=V_0\exp[-\alpha^2(\bar{u}^2+Q^2)],\qquad V=\exp\left[-\alpha(\langle l\rangle_c-r)-\frac{3\alpha^2}{2}(\bar{u}^2+Q^2)\right],$$

$$\tilde{\eta}=\eta_{ang}\exp[-\gamma_{ang}(\langle l\rangle_c-r)+(\alpha^2/2)(\bar{u}^2+Q^2)-2(\bar{\varphi}^2+\zeta^2)].$$

Система рівнянь (14) із застосуванням (15) набуває вигляду

$$2\alpha\tilde{V}_0(V^2-2V)-\tilde{\eta}\gamma_{ang}\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2}))=0,$$
$$\gamma_{ang}\tilde{\eta}\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2}))=0. \tag{16}$$

Рівноважні параметри системи, визначені зі співвідношень (16) у лінійному наближенні по $\left(\langle l\rangle_c-r\right)/r<<1$, рівні:

$$\langle l\rangle_c=r+\frac{3\alpha}{2}(\bar{u}^2+Q^2)-\frac{\gamma_{ang}\eta_{ang}}{2\alpha^2V_0}e^{\alpha^2(\bar{u}^2+Q^2)}e^{-2(\bar{\varphi}^2+\zeta^2)},$$
$$\langle\varphi\rangle_c=0. \tag{17}$$

Самоузгоджені силові постійні в (11) із застосуванням (15) розраховуються згідно співвідношень

$$\Psi_{ll}=2\alpha^2\tilde{V}_0(V^2-2V)-\tilde{\eta}\gamma_{ang}^2\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2}))$$
$$\Psi_{\varphi\varphi}=4\tilde{\eta}\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2})),$$
$$\Psi_{l\varphi}=-2\gamma_{ang}\tilde{\eta}\cos(2(\langle\varphi\rangle_c-\overline{z^2})),$$

і з врахуванням (17) у лінійному наближенні по $\gamma_{ang}/\alpha<<1$ набувають вигляду

$$\Psi_{ll}=2yV_0e^{-\alpha^2Q^2}e^{-y}\left\{1+\frac{3\eta_{ang}\gamma_{ang}}{4\alpha V_0}e^{y+\alpha^2Q^2}e^{-2(x+\zeta^2)}\right\},$$
$$\Psi_{\varphi\varphi}=2x\eta_{ang}e^{e^{-2(x+\zeta^2)}},\ \Psi_{l\varphi}=0,$$

де $y=\alpha^2\bar{u}^2$, $x=\bar{\varphi}^2$, $z=\alpha\overline{z^2}$.

Таким чином, самоузгоджена система рівнянь (11) приймає такий вигляд:

$$k_BT=2yV_0e^{-\alpha^2Q^2}e^{-y}\left\{1+\frac{3\eta_{ang}\gamma_{ang}}{4\alpha V_0}e^{y+\alpha^2Q^2}e^{-2(x+\zeta^2)}\right\}, \tag{18}$$

$$k_BT=2x\eta_{ang}e^{e^{-2(x+\zeta^2)}},\ z=0.$$

Аналіз механізму втрати динамічної стійкості некристалічних тіл та синергетичні ефекти

Система рівнянь (18) дозволяє дослідити механізм втрати стійкості НКТ. Перепишемо систему рівнянь (17), (18) таким чином

$$F_1(y,x,y_a)=\frac{2V_0e^{-\alpha^2Q^2}}{k_BT}y\cdot e^{-y}+\frac{3\eta_{ang}\gamma_{ang}}{2k_BT\alpha}y\cdot e^{-2(x+\varsigma^2)}-1=0,$$

$$F_2(y,x,y_a)=\frac{2\eta_{ang}}{k_BT}x\cdot e^{-2(x+\varsigma^2)}-1=0.$$

Оскільки $\gamma_{ang}/\alpha << 1$, $F_0, \eta_{ang} >> V_0$ та $F_0/k_BT, \eta_{ang}/k_BT >> 1$ [3], то середньоквадратичні зміщення $x << 1$ і їх можна розрахувати в квазігармонічному наближенні [4]. Обмежившись лінійними членами розкладу, а саме $e^{-2x} \approx 1-2x$, наближено знаходимо

$$x \approx \frac{k_BT}{2\eta_{ang}} \cdot e^{2\varsigma^2}.$$

Тобто, середньоквадратичні зміщення x змінюються лінійно з температурою в розглядуваному інтервалі температур $T \le T_g$.

Критична температура динамічної стійкості визначається сумісним розв'язком системи рівнянь

$$F_1(y, x, y_a) = 0, \quad \frac{\partial F_1(y, x, y_a)}{\partial y} = 0.$$

А саме, з рівняння $\frac{\partial F_1(y, x, y_a)}{\partial y} = 0$ отримуємо

$$\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_BT} e^{-y}(1-y) + \frac{3\eta_{ang}\gamma_{ang}}{4k_BT\alpha} e^{-2(x^2+\varsigma^2)} = 0.$$

Так як $\gamma_{ang}/\alpha << 1$, то наближено отримуємо $y_s \approx 1$. Підставивши в рівняння $F_1(y, x, y_a) = 0$ розв'язок $y_s = 1$, для температури втрати динамічної стійкості знаходимо

$$T_S = \frac{2V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_B e}(1+\Delta_s), \quad \Delta_s = \frac{3\eta_{ang}\gamma_{ang}}{4\alpha V_0} e^{1+\alpha^2 Q^2} e^{-2\varsigma^2}. \qquad (19)$$

Розрахуємо середньоквадратичні зміщення в температурному інтервалі $T \le T_s$. Врахувавши, що $1 - y(T \le T_s) << 1$ і $e^{-y} \approx \frac{2-y}{e}$, одержимо

$$-\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_BT} \cdot y^2 + 2y \cdot \frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_BT}(1+\frac{\Delta_s}{2}) - 1 = 0.$$

Або

$$\left(y - (1+\frac{\Delta_s}{2})^2\right)^2 - 1 + \left(\frac{V_0 e^{-\alpha^2 Q^2}}{k_BT}\right)^{-1}(1+\Delta_s) = 0$$

Підставивши в даний вираз співвідношення (19), поблизу критичної температури при $T \to T_s$ отримаємо наближені розв'язки для приведених відносних середньоквадратичних зміщень фрагментів

$$y(T \le T_s) = 1 + \frac{\Delta_s}{2} - (1 - T/T_s)^{1/2} \approx 1 - (1 - T/T_s)^{1/2}$$

Оскільки $y = \alpha^2 \bar{u}^2 = \left(\frac{6}{r}\right)^2 \bar{u}^2$, то температурна поведінка середньоквадратичного зміщення фрагментів поблизу температури втрати динамічної стійкості задається співвідношенням

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{r}{6}\left(1 + \frac{\Delta_s}{2} - (1 - T/T_s)^{1/2}\right)^{1/2}.$$

Так як $y(T)$ входить у вираз для силових постійних Ψ_{ll}, то частота коливань фрагментів рівна $\tilde{\omega}^2/\omega_0^2 \approx \Psi_{ll}/f$ і описується при $T \le T_s$ згідно (15), (19) залежністю

$$\tilde{\omega}^2 = \frac{\omega_0^2}{e} e^{-\alpha^2 Q^2}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_S}}\right). \qquad (20)$$

Тут ω_0, $f = 2\alpha^2 V_0$ – частота коливань та силова постійна в гармонічному наближенні. При $T > T_s$ частота стає комплексною, що свідчить про втрату динамічної стійкості НКТ. Як слідує з виразу (19), температура, при якій порушується динамічна стійкість НКТ, визначається енергією дисоціації зв'язку між молекулярними фрагментами, їх геометрією та ступенем розупорядкування ближнього і

середнього порядків. Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha_T = \frac{1}{< l >_c}\frac{\partial < l >_c}{\partial T}$ НКТ при $T \to T_s$ визначається згідно співвідношення

$$\alpha_T = \frac{\frac{3}{2\alpha} - \frac{\gamma_{ang}\eta_{ang}}{2\alpha^2 V_0} e^{1-\sqrt{1-T/T_s}+\alpha^2 Q^2} e^{-2(\bar{\varphi}^2+\zeta^2)}}{r + \frac{3}{2\alpha}\left(1-\sqrt{1-T/T_s}\right) + \frac{3\alpha}{2}Q^2 - \frac{\gamma_{ang}\eta_{ang}}{2\alpha^2 V_0} e^{1-\sqrt{1-T/T_s}+\alpha^2 Q^2} e^{-2(\bar{\varphi}^2+\zeta^2)}} \cdot \frac{1}{2T_s\sqrt{1-T/T_s}}. \quad (21)$$

Висновки

Показано, що самоузгоджений розгляд динаміки коливань атомів, перебудови локальних атомних потенціалів та спектру низькочастотних збуджень некристалічних тіл в області температур $T \geq 100\ K$ дає змогу отримати залежності структурно-чутливих параметрів – середньоквадратичних зміщень, частот коливань атомів та коефіцієнта теплового розширення α_T від температури; провести комп'ютерне моделювання ангармонійних вкладів в залежності від технологічних режимів одержання.

Крім того, втрата стійкості системи відбувається по амплітуді коливань атомів, при якій їх середня енергія стає порівняною з глибиною потенціальної ями, що приводить до „розмороження" при T_s коливальних ступенів свободи фрагментів і обумовлює відповідну перебудову структури [6]. Одержану динамічну нестійкість НКТ можна зв'язати з процесом розм'якшення [4]. Слід відмітити, що температурна залежність частоти коливань молекулярних фрагментів в околі T_s (ω аномально зменшується при $T \to T_s$) відповідає експериментально спостережуваній температурній залежності низькочастотних коливань НКТ поблизу температури розм'якшення T_g [7, 8]. Крім того, температурна залежність приведених середньоквадратичних зміщень $y(T)$ НКТ при $T \to T_s$ корелює зі співвідношенням, отриманим для середньоквадратичного зміщення авторами роботи [9] в рамках теорії зв'язаних мод:

$$\sqrt{\bar{u}^2} = r_c\left(1 - \frac{a_r}{2}\sqrt{T_s - T}\right), \quad T \leq T_s \quad (22)$$

і експериментально дослідженої по непружному розсіюванню нейтронів для стекол з Ван-дер-Ваальсовим зв'язком у роботі [10]. Це свідчить про істотній вплив динамічної нестійкості руху атомів в процесі розм'якшення НКТ .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
2. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. Стеклообразование. – М.: Наука, 1990. – 279 с.
3. Mar'yan M.I., Kikineshy A.A., Szasz A. Self-organizing processes and dissipative structure formation in non-crystalline materials // Физика и химия твердого тела. – 2001. – Т. 2, N4. – С. 585-593.
4. Mar'yan M., Szasz A., Szendro P., Kikineshy A. Synergetic model of the formation of non-crystalline structures // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – Vol. 351, №2. – P. 189-193.
5. Боголюбов Н.Н.(мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. – М.: Высшая школа, 1975. – 352 с.
6. Марьян М.И. Условия устойчивости ангармонического кристалла в смешанном состоянии // Известия Вузов. Физика. – 1990. – №12. – С. 15-19.
7. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полу-

проводниках / Под редакцией К.Д. Цендина. – СПб: Наука, 1996. – 486 с.
8. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводников в некристаллических состояниях // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120, № 4. – С. 581-612.
9. Gotze W., Sjogren L. Scaling properties in supercoled liquid near glass transition // Journal Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol. 21, N 18. – P. 3407-3424.
10. Bartsch E., Fujura F., Kichel M., Sillescu H. Inelastic neutron scattering experiments on Van der Waals glasses. A test of recent microscopic theories of the glass transition // Ber. Bunseges. Phys. Chem. – 1989. – Vol. 93, № 11. – P. 1252-1259.

Стаття надійшла до редакції 03.03.2014

M.I. Mar'yan, N.V. Yurkovych
Uzhhorod National University, Voloshina Str. 54, Uzhhorod, Ukraine, 88000

INFLUENCE ON DISORDER STRUCTURE OF THE NON-CRYSTALLINE MATERIALS AND SYNERGETIC EFFECTS

It is shown that self-consistent consideration of the dynamics of atomic vibrations, reorganization of local atomic potentials and low frequency excitation spectrum of the non-crystalline materials makes it possible to obtain the temperature dependence of the structure-sensitive parameters – mean-square displacements, vibration frequencies of atoms and the coefficient of thermal expansion; conduct computer simulations of anharmonic contributions depending on the technological conditions of preparation.

Keywords: non-crystalline state, synergetic effects, self-organising procceses, instability, mean-square displacements of atoms, structure-sensitive parameters, self-consistent consideration

М.И. Марьян, Н.В. Юркович
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВЛИЯНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Показано, что самосогласованное рассмотрение динамики колебаний атомов, перестройки локальных атомных потенциалов и спектра низкочастотных возбуждений некристаллических тел позволяет получить температурные зависимости структурно-чувствительных параметров - среднеквадратических смещений, частот колебаний атомов и коэффициента теплового расширения; провести компьютерное моделирование ангармонических вкладов в зависимости от технологических режимов получения.

Ключевые слова: некристалическое сосотояние, синергетические эффекты, процессы самоорганизации, неустойчивость, среднеквадратические смещения атомов, структурно-чувствительных параметров, самосогласованное рассмотрение

УДК 537.226+53.092

В.Ю. Біганич, І.Ю. Куриця, Е.І. Герзанич
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКА $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$

Досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на аномалії діелектричної проникності ε, тангенса кута діелектричних втрат $\mathrm{tg}\delta$ і температуру Кюрі T_c при фазовому переході в кристалі $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$. Показано, що з підвищенням тиску залежності $\varepsilon(T)$, $\mathrm{tg}\delta(T)$ і T_c зсуваються в область високих температур з коефіцієнтом $dT_c/dp = 34{,}2\ K/\Gamma\Pi a$.

Ключові слова: сегнетиелектрик, фазовий перехід, гідростатичний тиск.

Вступ

Кристали $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ належать до сегнетиелектричних твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$, які утворюються шляхом ізовалентної заміни атомів халькогену в сполуках $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ і мають кристалічні гратки з шаруватою структурою. Шари формуються із атомів S(Se), в якому атоми Cu, In та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти. Між шарами діють сили Ван-дер-Ваальса.

У кристалах $CuInP_2S_6$ має місце при T=315 К сегнетиелектричний фазовий перехід (ФП) першого роду, який супроводжується зміною симетрії C2/c (парафаза) на Cc (сегнетифаза). В кристалах $CuInP_2Se_6$ при T=225 К також реалізується сегнетиелектричний ФП першого роду із зміною симетрії $P\bar{3}1c$ (парафаза) на P31c (сегнетифаза). Для обох кристалів ФП являються переходами типу лад-безлад і відбуваються в основному за рахунок впорядкування катіонів міді в багатоямному потенціалі, який формується атомами халькогену в аніонній підгратці $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ [1, 2]. Ізовалентна заміна атомів S→Se в розглядуваних твердих розчинах призводить до пониження температури Кюрі, як зі сторони $CuInP_2S_6$, так і $CuInP_2Se_6$. Для кристала $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ при $p=p_{атм}$ вона є рівною T_c=124 К.

Згідно з даними рентгеноструктурних досліджень, в області концентрацій $0 \le x \le 0{,}3$ структура кристалів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ є моноклинною, а в області $0{,}4 \le x \le 1{,}0$ – тригональною. При зростанні x параметри елементарної комірки в обох випадках зростають. Характерною особливістю цієї залежності є те, що в тригональній фазі поблизу x=0,75 має місце структурне впорядкування , в результаті якого стрибком міняється параметр решітки a, і, відповідно, об'єм елементарної комірки.

На межі існування моноклинної і тригональної фаз стрибком змінюються всі параметри елементарної комірки, що обумовлено морфотропним ФП першого роду. При цьому в неполярній фазі симетрія кристалу міняється із C2/c на $P\bar{3}1c$, а в полярній із Cc на P31c [3]. В області концентрацій $0{,}4 \le x \le 0{,}8$ існує певна надструктура – квазітригональна фаза, яка містить локальні моноклинні деформації різного знаку. Зміна симетрії кристалевої решітки із тригональної до моноклинної при морфотропному ФП пов'язана з протифазним поворотом структурних груп $PS(Se)_3$ в шарах структури. При цьому має місце подвоєння об'єму елементарної комірки. З структурним ФП пов'язана нестійкість коливань B_g (м'яка мода) тригональної фази кристалів у високосиметричній точці M на межі зони Бріллюена. В моноклинній парафазі м'яка мода симетрії A_g локалізується уже в центрі зони Бріллюена [4, 5].

Дослідження ФП в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ при високих тисках

показали, що в тригональній фазі при $0{,}8 \le x \le 1{,}0$ баричні коефіцієнти зсуву температури Кюрі є від'ємними, а в моноклінній фазі при $0 \le x \le 0{,}3$ – додатними. При $x \simeq 0{,}75$ має місце інверсія знаку коефіцієнта dT_c/dp [6, 7]. Слід було чекати, що в кристалах із області квазітригональної фази температура Кюрі буде зростати з підвищенням тиску. Для встановлення залежності $T_c(p)$ в даній роботі досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на аномалії ε і $\mathrm{tg}\delta$ при сегнетиелектричному ФП $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ – одного із кристалів твердих розчинів квазітригональної фази.

Методика експерименту

Досліджувані кристали вирощені методом хімічних транспортних реакцій і мали вигляд пластинок розміром 5x5x0,1 мм. Для визначення ε на поверхню кристалу наносились електричні контакти за допомогою срібної пасти. Величина ε розраховувалась за формулою плоского конденсатора. Електроємність визначалась цифровим вимірювачем LCR E7-12 на частоті 1 МГц з точністю $1 \cdot 10^{-3}$ пФ. Зразок кристалу знаходився в термостатованій камері, у середовищі технічного бензину. Камера за допомогою капіляра з'єднана з генератором високого тиску. Температура в камері вимірювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К, а величина тиску фіксувалась пружинним манометром на 10^4 атм. класу точності 1.0 [8].

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені температурні залежності діелектричної проникності кристалу $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. Видно, що аномалії в залежностях $\varepsilon(T)$ в області ФП є сильно розмитими, а величина ε_{max} значно менша за відповідні значення для $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$, для яких $\varepsilon_{max} \simeq 3 \cdot 10^2$. Такий характер залежності $\varepsilon(T)$ свідчить, що дефекти, індуковані заміщенням атомів халькогену в аніонній підгратці, а також дефекти структури квазітригональної фази, яка містить локальні моноклинні області, суттєво впливають на багатоямний потенціал для сегнетиактивних іонів і значно руйнують дальній сегнетиелектричний порядок. З рис. 1 також слідує, що з підвищенням гідростатичного тиску аномалія ε

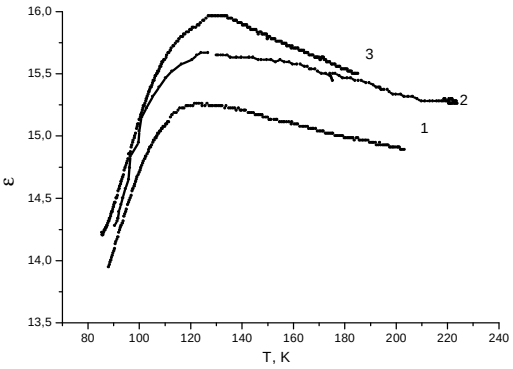


Рис. 1. Залежність $\varepsilon(T)$ кристалу $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. p, ГПа: 1 -0,0001; 2-0,1; 3-0,22.

при ФП зсувається в область високих температур, а величина ε_{max} при цьому зростає.

На рис. 2 приведені температурні залежності діелектричних втрат $\mathrm{tg}\delta(T)$ при

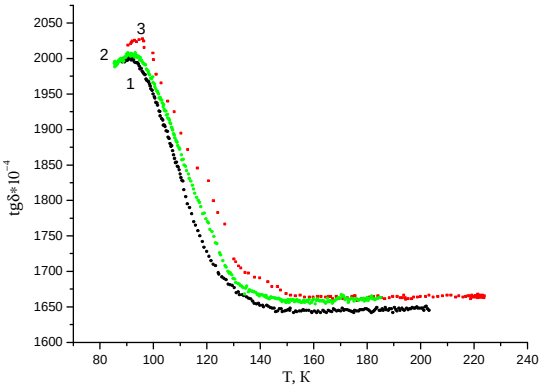


Рис. 2. Температурні залежності $\mathrm{tg}\delta$ кристалів $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. p, ГПа: 1 - 0,0001; 2 - 0,1; 3 - 0,22.

фіксованих тисках. Видно, що максимум $\mathrm{tg}\delta$ знаходиться дещо нижче за температуру Кюрі, а в сегнетиелектричній фазі його значення більше, ніж в парафазі. Величину діелектричних втрат, як відомо, характеризують відношенням активної складової струму, який тече через зразок, до реактив-

ної складової. В сегнетоелектриків діелектричні втрати в значній мірі обумовлені втратами на гістерезис і визначаються добутком коерцитивної сили на орієнтаційну поляризацію. Положення максимуму tgδ нижче T_c пояснюється ростом поляризації і коерцитивної сили. При пониженні температури коерцитивна сила зростає і орієнтаційна частина поляризації зменшується, що веде, як видно із рис. 2, до зменшення втрат. Із рис. 2 також слідує, що вище T_c при зростанні температури значення tgδ не змінюється. На відміну від цього в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ в діапазонах $0 \le x \le 0{,}3$ та $0{,}7 \le x \le 1{,}0$ величина tgδ зростає вище T_c при підвищенні температури, що пояснюється зростанням провідності із-за проникнення іонів Cu^+ у міжшаровий простір [6, 7]. Провідність зменшується в середині концентраційного інтервалу твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ і сягає при x=0,5 мінімального значення [9]. Останнє, як слідує із результатів хіманалізу [10], зв'язано з відхиленням від стехіометрії в бік збіднення на атоми міді.

На рис. 3, представлена p,T – діаграма сегнетиелектрика $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$.

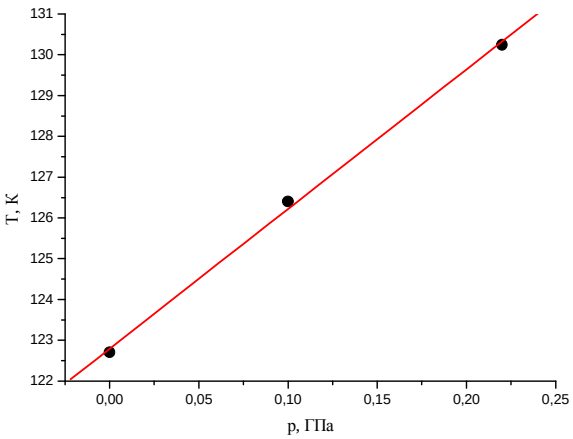


Рис. 3. p,T–діаграма кристалу $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$.

Видно, що з підвищенням тиску температура Кюрі зростає з коефіцієнтом $dT_c/dp = 34{,}2\ K/ГПа$. Це зростання можна пояснити наступним чином. Відомо, що в сегнетоелектриках і антисегнетоелектриках температура Кюрі може зростати або зменшуватись з тиском в залежності від механізму впорядкування при ФП. В сегнетиелектричних кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$, як було вказано в [7], ФП являються переходами змішаного типу: зміщення та лад-безлад. Спусковим механізмом ФП є впорядкування іонів міді, які вище T_c рухаються в багатоямному потенціалі перпендикулярно шарам кристалу. Заморожування руху іонів міді призводить до зміщення більш важких атомів індію вздовж полярної осі. Про такий механізм ФП в кристалах $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ свідчать зокрема результати вимірювань діелектричної проникності. Була розрахована константа Кюрі-Вейса, яка при $p=p_{атм}$ рівна C_w=4,3·10^4 К, що за порядком величини є характерною для ФП із змішаним механізмом впорядкування. Зростання тиску призводить до зменшення величини C_w, яка при p=0,22 ГПа складає 2,6·10^4 К.

Для кристалів з ФП типу зміщення як з конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюена ($\vec{q} = 0$, $\vec{q}$ – хвильовий вектор фонона), так і на її межі ($\vec{q} \neq 0$), характерною ознакою є аномальна температурна залежність розм'якшення «критичного» решіткового коливання, частота ω_M якого визначається співвідношенням

$$\omega_M^2 = K(T - T_c), \qquad (1)$$

де K – константа. Із (1) слідує, що при $T \to T_c$ $\omega_M^2 \to 0$. З другої сторони на іони в сегнетоелектрику діють дві сили: близькодії $F_{бл}$ і далекодії $F_{дал}$. Перші є повертаючими, а другі – силами диполь-дипольної взаємодії, які створюють поляризаційний стан. Обидві ці сили направлені в протилежні сторони і електростатична взаємодія призводить до зменшення частот, пом'якшення коливань [11]. Тому можна записати

$$\omega_M^2 \sim F_{бл} - F_{дал.}. \qquad (2)$$

Із (2) слідує, що при $F_{бл.}=F_{дал.}$, $\omega_M^2 \to 0$.

Під впливом гідростатичного тиску, коли змінюються міжатомні відстані r в кристалі, $F_{бл.}$~r^{-3} зростає швидше, ніж $F_{дал.}$~r^{-10}. Тому для сегнетоелектриків типу зміщення з конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюена, наприклад в $BaTiO_3$, температура Кюрі понижується при підвищенні тиску. Для кристалів, у

яких ФП зв'язані з конденсацією м'якої моди на межі зони Бріллюена, переходів із зміною числа атомів в елементарній комірці, наприклад в антисегнетоелектрику $SrTiO_3$, розрахунки в рамках динаміки кристалічної решітки показали, що в цьому випадку роль сил далеко- і близькодії міняється місцями, і тому під впливом тиску T_c зсувається в область високих температур [12].

Враховуючи вищесказане, а також те, що кристали $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ є із області квазітригональної фази, де м'яка мода конденсується на межі зони Бріллюена і має місце зміна числа атомів в елементарній комірці, зростання з тиском температури Кюрі якісно можна пояснити пом'якшенням «критичного» решіткового коливання частоти ω_M при зменшенні міжатомних відстаней в кристалі.

Для сегнетоелектриків з ФП типу лад-безлад, у яких має місце впорядкування частинок між кількома положеннями рівноваги, залежність температури Кюрі від тиску пояснюється дещо по іншому. За наявності в кристалах ефекту тунелювання, що є конкуруючим до процесів випадкових перескоків частинок через потенціальний бар'єр із-за теплових флуктуацій енергії, температура Кюрі визначається співвідношенням двох констант в гамільтоніані ізингового типу [13]

$$T_c = \frac{2J_0}{k_Á} \frac{Q/J_0}{\ln \frac{Q/J_0 - 1}{Q/J_0 + 1}}, \qquad (3)$$

де Q – константа тунелювання, J_0 – Ізиногова константа взаємодії частинок, $k_Б$ – постійна Больцмана. З формули (3) слідує, що при зростанні тунелювання T_c зменшується, а при $Q/J_0 \to 1$ $T_c \to 0$.

Як приклад використання описаного підходу для пояснення баричного зсуву температури Кюрі в сегнетоелектриках з ФП типу лад-безлад, наведемо відомі результати для кристалів KH_2PO_4 [11]. Основним механізмом, який призводить до появи спонтанної поляризації в цих кристалах є впорядкування протонів на водневих зв'язках в двоямному потенціалі. Високий тиск спотворює форму потенціального рельєфу, зменшуючи відстані між мінімумами. Останнє призводить до зростання константи тунелювання Q, і, відповідно, зменшення константи взаємодії J_0, що спричинює пониження температури Кюрі.

Якщо в сегнетоелектрику є постійні дипольні моменти, як, наприклад, в тригліцинселенаті, і ФП зв'язаний з їх впорядкуванням, то баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі є додатний [14]. В цих кристалах тунелювання незначне, і високий тиск призводить до збільшення ізингових констант і, відповідно, до зростання впорядковуючого поля диполь-дипольної взаємодії.

В кристалах з іонною провідністю, таких, як сегнетиелектрики $CuInP_2Se(S)_6$, в парафазі немає «готових» диполів і основним механізмом ФП являється впорядкування іонів міді в багатоямному потенціалі та зміщення атомів фосфору вздовж полярної осі. Ефект тунелювання тут є незначний. Тому додатний коефіцієнт dT_c/dp в кристалах $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ можна очевидно пояснити тим, що основну роль в механізмі впорядкування при ФП грає зростаюче з тиском впорядковуюче поле диполь-дипольної взаємодії.

Разом з тим слід підкреслити, що характер залежностей $\varepsilon(T)$, які приведені на рис. 1, є типовим для релаксорів, тобто сегнетоелектриків з сильно розмитими ФП, у яких при деякій температурі нижче T_c виникає фаза дипольного скла.

Висновки

Сегнетиелектричний ФП в кристалах $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ являється сильно розмитий із-за суттєвого впливу на багатоямний потенціал для сегнетиактивних іонів дефектів, що утворюються внаслідок ізовалентної заміни атомів халькогену в аніонній підгратці та дефектів структури квазітригональної фази, яка містить моноклинні області. Під впливом гідростатичного тиску ε_{max} зростає і зміщується в область високих температур. Тангенс кута

діелектричних втрат має максимальне значення нижче температури ФП і зсувається з тиском в область високих температур. В параелектричній фазі вище T_c величина tgδ не змінюється. Константа Кюрі-Вейса при $p=p_{атм}$ рівна $C_w=4{,}3\cdot10^4$ К, що за порядком величини є характерною для ФП змішаного типу: зміщення та ладбезлад. Під впливом гідростатичного тискузначення C_w зменшується і має при p=0,22 ГПа величину $2{,}6\cdot10^4$ К. Коефіцієнт зсуву температури Кюрі з тиском складає $dT_c/dp = 34{,}2\,К/ГПа$.

Баричний зсув температури Кюрі в область високих температур якісно пояснюється пом'якшенням «критичного» решіткового коливання частоти ω_M та ростом диполь-дипольної взаємодії при зменшенні міжатомних відстаней в кристалі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered $Cu^{I}In^{III}P_2S_6$ // J.Alloys and Compounds.-1995. – Vol.218. – P. 157-164.
2. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Cupper sublattice ordering in layered $CuMP_2Se_6$ (M=Cr, In) // J.Alloys Compounds. – 1999. – Vol.283. – P. 122-127.
3. Vysochanskii Yu, Beley L., Perechinskij S., Gurzan M.I., Molnar A.A., Mykajlo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transition and disordering effect in $CuInP_2S(Se)_6$ layered ferrielectrics // Ferroelectrics. – 2004. – Vol.298. – P. 361-366.
4. Белей Л.М., Стефанович В.О., Гурзан М.І., Пріц І.П., Височанський Ю.М. Фононні спектри кристалів $CuInP_2S(Se)_6$ // Науковий вісник УжНУ. Сер. Фізика. – 2006. – №19. – С. 37-43.
5. Beley L., Mykajlo O., Stephanovich V., Studenyak I., Gurzan M., Vysochanskii Yu. Dipole glassy state evidense for $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferrielectric wixed crystals on raman scattering and optical absorption data // Ukr. J. Phys. Opt. – 2007. – Vol.8, №1. – P. 13-24.
6. Біганич В.Ю., Куриця І.Ю., Шуста В.С., Герзанич О.І. Фазові переходи в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ в області $0 \le x \le 0.3$ при всебічному стисненні та *p,T,x*-діаграма // Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика. – 2010. – №27. – С. 21-28.
7. Біганич В.Ю., Герзанич О.І. Вплив гідростатичного тиску на сегнетиелектричний фазовий перехід в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ в діапазоні $0{,}7 \le x \le 1{,}0$ та фазова p,T,x-діаграма // Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика. – 2012. – №32 – С. 7-13.
8. Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи $A_2^{IV}B_2^{V}C_6^{VI}$ під впливом високого тиску. – Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. – 124 с.
9. Майор М.М., Врабель В.Т., Приц И.П., Корда Н.Ф., Гурзан М.И., Высочанский Ю.М. Диэлектрические свойства твердых растворов $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47, №9. – С. 1670-1675.
10. Мотря С.Ф., Приц И.П., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Балог Й.С., Товт В.В. Физико-химическое взаимодействие в системах $CuInP_2S_6$ - $CuInP_2Se_6$ // Журнал неорганической химии РАН. – 2004. – Т.49. – С. 533-536.
11. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки: Перев. с англ. / Под ред. Л.А. Шувалова. – Москва: Мир, 1975. – 398 с.
12. Samara G.A. Vanishing of the ferroelectricity in displacive and hydrogen-bond ferroelectrics at high pressure // Ferroelectrics. – 1974. – Vol.7, №1-4. – P. 221-224.
13. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – Москва: Наука, 1983. – 240 с.

14. Александрова И.П., Репета В.С., Чекмасова Т.И., Константинова В.П. Механизмы сегнетоэлектрического и индуцированного давлением фазовых переходов в дейтерированом триглицинсульфате // Физика твердого тела. – 1976. – Т.18. – С. 1311-1319.

Стаття надійшла до редакції 06.11.2013

V.Yu. Bihanych, I.Yu. Kuritsa, E.I. Gerzanych
Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, 88000, Uzhhorod

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF FERRIELECTRIC $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$

The influence of temperature and hydrostatic pressure on anomalies of permittivity ε, dielectric loss tangent tgδ and Curie temperature T_c at the phase transition in the crystal $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$ are investigated. It is shown that with increasing pressure dependence ε (T), tgδ (T) and T_c is shifted into the region of high temperature with a coefficient $dT_c/dp = 34{,}2\ K/GPa$.

Keywords: ferrielectric, phase transition, hydrostatic pressure.

В.Ю. Биганич, И.Ю. Курица, Е.И. Герзанич
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКА $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$

Исследовано влияния температуры та гидростатического давления на аномалии диэлектрической проницаемости ε, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ и температуры Кюри T_c при фазовом переходе в кристалле $CuInP_2(Se_{0,5}S_{0,5})_6$. Показано, что с повышением давления зависимости $\varepsilon(T)$, $tg\delta(T)$ и T_c сдвигаются в область высоких температур с коэффициентом $dT_c/dp = 34{,}2\ K/ГПа$.

Ключевые слова: сегнетиэлектрик, фазовый переход, гидростатическое давление.

УДК 538.95:537.226.4

Р.М. Біланич, А.А. Когутич, Р.М. Євич, С.І. Перечинський
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: bilanychrostik@yandex.ru

АНІЗОТРОПІЯ ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

Досліджено гіперзвукові властивості фотосегнетонапівпровідникових халькогенідних твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ методом спектроскопії Мандельштама-Бріллюена. Експериментальні дослідження проводились при кімнатній температурі в 180^0, 90^0 і 90А геометріях розсіювання світла. В статті зведено швидкості і затухання гіперзвуку для головних і проміжних кристалографічних напрямків вищезгаданих твердих розчинів. Виявлено, що анізотропія пружних властивостей кристалів $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ і вже досліджуваних нами раніше монокристалів $Sn_2P_2S_6$ при кімнатній температурі $T_к$ відрізняються від складів із y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Це пов'язане з тим, що тверді розчини з y = 0.1, як і $Sn_2P_2S_6$, при $T_к$ знаходяться в сегнетоелектричній фазі порівняно із іншими досліджуваними зразками.

Ключові слова: анізотропія, тверді розчини, гіперзвукова швидкість, затухання гіперзвуку, пружні властивості.

Вступ

Тверді розчини $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ привертають увагу науковців як з фундаментальної, так і з практичної точки зору. Адже вони є матеріалами, які можуть бути застосовані у нелінійно-оптичних [1] і акустооптичних областях [2]. Вони виступають в якості фоторефрактивних кристалів для динамічної голографії [3]. По дослідженням розглядуваних кристалів вже написано багато статей як вітчизняними [4, 5, 6], так і зарубіжними фізиками [7, 8, 9].

Для застосування кристалів в акустооптиці важливим є встановлення анізотропії швидкості та затухання гіперзвукових хвиль. Потужним інструментом її вивчення виступає спектроскопія Мандельштама-Бріллюена. З допомогою цього методу дослідження анізотропії вже проводилось для $Sn_2P_2S_6$ [10]. Тому ми вирішили вивчити зміну вищезгаданих анізотропних властивостей для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$.

Мета роботи та експериментальна методика

Метою даної роботи було дослідити анізотропію пружних властивостей твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, а саме швидкості і затухання гіперзвукових хвиль, а також проаналізувати зміни анізотропних властивостей при заміщенні Sn→Pb в розглядуваних кристалах.

Для досягнення мети ми обрали оптично «чисті» зразки з вмістом свинцю y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 1. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі з допомогою 90^0 (під прямим кутом), 180^0 (розсіювання назад) і 90А [11] геометрій розсіювання на експериментальній установці для дослідження мандельштам-бріллюенівського (МБР) та релеївського розсіювання світла, типова схема якої описана в [12].

Так як розглядувані кристали належать до моноклінної сингонії з кутом моноклінності, близьким до 90^0, то було використано псевдоромбічну кристалографічну установку, в якій декартова вісь Y співпадає з напрямком [010], а вісь X направлена вздовж напрямку [100]. Тоді між віссю Z і напрямком [001] різниця становить близько 1.15^0. Точність визначення орієнтації кристалів становить 1^0. В експерименті використовувався гелій-неоновий лазер ЛГН-215 з довжиною хвилі випромінювання λ = 6328 Å і потужністю 50 мВт.

Щоб визначити швидкість і затухання гіперзвукових хвиль, спектри розсіювання розкладались на лоренцові спектральні лінії. Із частотного зсуву та півширини на половині висоти Г компонент МБР ми визначали швидкість υ та затухання α гіперзвуку з формул [13]:

$$\Delta\omega = \frac{\upsilon}{c}\omega_0\sqrt{(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2\frac{\theta}{2}}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\pi \cdot \Gamma}{\upsilon}, \quad (2)$$

де $\Delta\omega$ – частотний зсув компоненти МБР, ω_0 – циклічна частота випромінювання гелій-неонового лазера, c – швидкість світла у вакуумі, n_i, n_s – показники заломлення падаючого і розсіяного променів, відповідно. У випадку 180^0 і 90A геометрій розсіювання формули для розрахунків набирають виду:

$$\upsilon_{180} = \frac{\lambda_0 \Delta\nu_{180}}{2n} \quad (3)$$

$$\upsilon_{90A} = \frac{\lambda_0 \Delta\nu_{90A}}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Для розрахунку швидкості звуку необхідно знати чисельні значення показника заломлення. В літературі відповідні показники можна знайти лише для $Sn_2P_2S_6$, тому ми змушені були експериментально оцінити їх. Показники заломлення обраних кристалів були визначені еліпсометричним методом і з допомогою 90A геометрії МБР.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 зображено спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, отримані в 180^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі з хвильовим вектором q || Z(X X)-Z (тут вказано напрямок збуджуючого і розсіяного світла, а в дужках їх поляризація). Вони містять компоненти, що відповідають поздовжній і поперечній модам. Так само на рис. 2 зображені спектри отримані в 90^0 геометрії розсіювання для напрямку поширення фононів q || Z(X 0)Y. Тут чітко спостерігаються дві поперечні компоненти МБР.

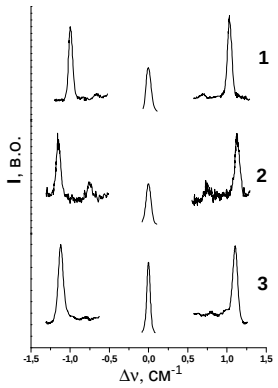


Рис. 1. Спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ отримані в 180^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі для поширення акустичної хвилі в напрямку q || Z(X X)-Z: 1 – $Pb_2P_2S_6$, 2 – $(Sn_{0.55}Pb_{0.45})_2P_2S_6$, 3 – $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$.

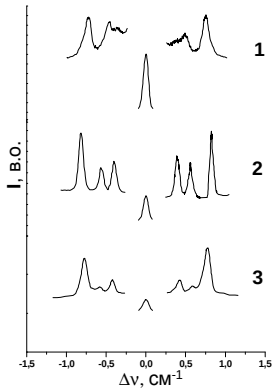


Рис. 2. Спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, отримані з 90^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі для поширення акустичної хвилі в напрямку q || Z(X 0)Y: 1 – $Pb_2P_2S_6$, 2 – $(Sn_{0.55}Pb_{0.45})_2P_2S_6$, 3 – $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$.

На рис. 3 приведений спектр МБР кристалу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$, отриманий при кімнатній температурі з q || z у 90A геометрії розсіювання. В цьому випадку зміщення компонент від центрального піку досить мале, тому поперечні фонони важко спостерігати.

В таблиці 1 представлені швидкості поширення хвиль гіперзвукового діапазону в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отриманих з 180^0 і 90^0 геометрій розсіювання, відповідно.

Аналізуючи отримані результати, бачимо, що досліджувані сегнетоелектри-

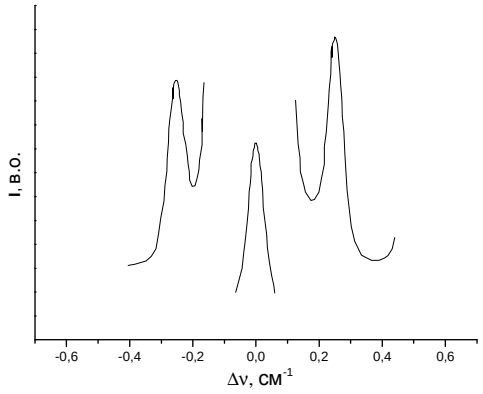


Рис. 3. Спектр МБР кристалу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$, отриманий при кімнатній температурі з q || z у 90A геометрії розсіювання.

ки є істотно анізотропними. Значення швидкостей для тіогіподифосфата олова $Sn_2P_2S_6$ були отримані нами раніше і приведені в [14]. Якщо побудувати концентраційні залежності швидкості для всіх розглядуваних напрямків, то можна чітко бачити, що її поведінка для концентрацій свинцю y = 0 ($Sn_2P_2S_6$) і y = 0.1 помітно відрізняється від поведінки швидкостей звуку для концентрацій y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Це пояснюється тим, що при кімнатній температурі кристали тіогіподифосфату олова і $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ знаходяться в сегнетоелектричній фазі. У $Sn_2P_2S_6$ при температурі 337 К відбувається сегнето-

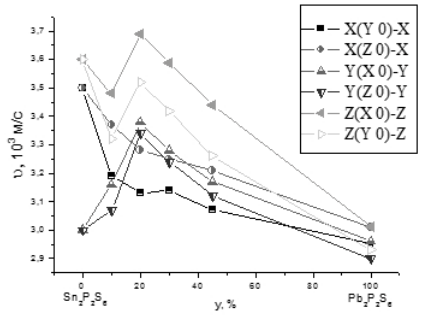


Рис. 4. Концентраційна залежність швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 180^0 геометрії розсіювання. Дані по швидкостях для $Sn_2P_2S_6$ взяті для порівняння із [14].

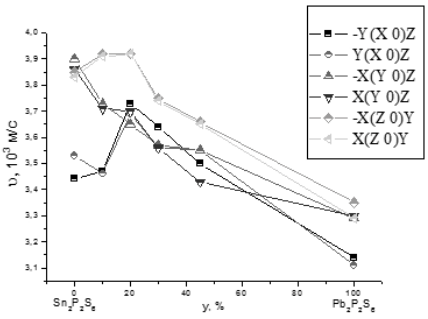


Рис. 5. Концентраційна залежність швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 90^0 геометрії. Дані по швидкостях для $Sn_2P_2S_6$ взяті для порівняння із [14].

Таблиця 1

Швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримані з 90^0 і 180^0 геометрій розсіювання

Напрям	$(Pb_{0.10}Sn_{0.90})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.20}Sn_{0.80})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.30}Sn_{0.70})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$Pb_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с
-Y(X 0)Z	3.47, 2.60, 1.88	3.73, 2.60, 1.84	3.64, 2.51, 1.80	3.50, 2.36, 1.70	3.14, 2.05, 1.59
Y(X 0)Z	3.46, 2.60, 1.90	3.69, 2.57, 1.83	3.56, 2.38, 1.73	3.55, 2.40, 1.69	3.11, 2.03, 1.52
-X(Y 0)Z	3.73, 2.31, 1.73	3.65, 2.21, 1.68	3.57, 2.09, 1.63	3.55, 2.09, -	3.29, 1.86, -
X(Y 0)Z	3.71, 2.28, 1.73	3.70, 2.30, 1.70	3.56, 2.28, 1.63	3.43, 2.16, 1.56	3.30, 1.90, -
-X(Z 0)Y	3.92, 2.35, 1.62	3.92, 2.30, 1.58	3.75, 2.26, 1.47	3.66, 2.06, 1.47	3.35, -, -
X(Z 0)Y	3.91, 2.26, 1.60	3.92, 2.33, 1.52	3.74, 2.12, 1.51	3.65, 2.10, 1.45	3.29, - , -
X(Y 0)-X	3.19, 2.28, -	3.13, - , -	3.14, - , -	3.07, - , -	2.95, - , -
X(Z 0)-X	3.37, 2.36, -	3.28, - , -	3.25, - , -	3.21, - , -	3.01, - , -
Y(X 0)-Y	3.16, 2.56, -	3.38, - , -	3.28, - , -	3.17, - , -	2.96, - , -
Y(Z 0)-Y	3.07, 2.61, -	3.34, - , -	3.24, - , -	3.12, - , -	2.90, - , -
Z(X 0)-Z	3.48, - , -	3.69, - , -	3.59, 2.41, -	3.44, 2.26, -	3.01, 2.03 , -
Z(Y 0)-Z	3.32, - , -	3.52, 2.37, -	3.42, 2.30, -	3.26, 2.14, -	2.93, - , -

електричний фазовий перехід змішаного характеру – між типами зміщення і ладбезлад. При переході із параелектричної фази в сегнетоелектричну швидкість поздовжньої гіперзвукової хвилі стрибком зменшується, що описано в статті [15]. Далі, зі зменшенням температури швидкість монотонно зростає і виходить на насичення. Для монокристалів $Sn_2P_2S_6$ різниця швидкостей між їх парафазним значенням ($\upsilon_p \approx 3440$ м/с) і значенням при кімнатній температурі становить в напрямку [010] приблизно $\Delta \approx 440$ м/с, для [001] – $\Delta \approx 268$ м/с [10]. А в напрямку [100] значення швидкості при $T_к$ більше ніж в парафазі. Це пов'язано з тим, що для $Sn_2P_2S_6$ близько до напрямку [100] орієнтований вектор спонтанної поляризації, із-за чого при поширенні пружної хвилі створюється нерівноважний розподіл поляризації. В кристалі $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ ситуація подібна. Для напрямку [001] – $\Delta \approx 266$ м/с. Починаючи від вмісту свинцю y = 0.2 і зі збільшенням його концентрації до $Pb_2P_2S_6$, величина швидкості гіперзвукової хвилі при кімнатній температурі монотонно зменшується для всіх напрямків.

В таблиці 2 зведені величини затухання поздовжнього гіперзвуку для досліджуваних твердих розчинів. А на рис. 6 зображена їх концентраційна залежність.

З допомогою 90А геометрії розсіювання ми отримали орієнтаційні залежності для твердих розчинів з концентраціями свинцю y = 0.1, 0.2, 0.3. Вони зображені на рис. 7.

Для $Sn_2P_2S_6$ індикатриси швидкостей звуку вже були експериментально отримані раніше [10]. Наші результати свідчать про те, що найбільша різниця у швидкостях поздовжніх гіперзвукових фононів, що

Таблиця 2

Затухання повздовжнього гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримане з 90^0 і 180^0 геометрій розсіювання

Напрям	$(Pb_{0.10}Sn_{0.90})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.20}Sn_{0.80})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.30}Sn_{0.70})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$Pb_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$
X(Y 0)-X	2.08	2.63	2.35	2.16	3.22
X(Z 0)-X	1.71	1.94	1.89	2.15	2.21
Y(X 0)-Y	2.35	1.62	2.07	1.90	3.20
Y(Z 0)-Y	2.52	1.90	2.22	2.06	2.66
Z(X 0)-Z	2.91	1.88	1.85	2.06	3.63
Z(Y 0)-Z	2.46	1.52	2.10	1.95	2.54

поширюються в площині (001) (див. рис. 7) при кімнатній температурі притаманна для складу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$. Тут швидкості варіюють у межах від 2811 м/с до 3944 м/с. Для $(Sn_{0.80}Pb_{0.20})_2P_2S_6$ варіація швидкостей – від 3227 м/с до 3947 м/с, і для $(Sn_{0.70}Pb_{0.30})_2P_2S_6$ – від 3296 м/с до 3989 м/с. Така особливість даних орієнтаційних залежностей є також наслідком того, що твердий розчин з концентрацією свинцю y= 0.1 при кімнатній температурі знаходиться в сегентоелектричній фазі і є дуже близьким до точки фазового переходу, а тверді розчини з y = 0.2 і y = 0.3 – в параелектричній фазі.

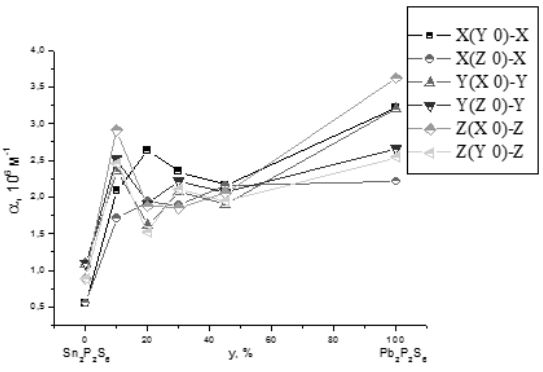


Рис. 6. Концентраційна залежність затухання повздовжнього гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 180^0 геометрії розсіювання.

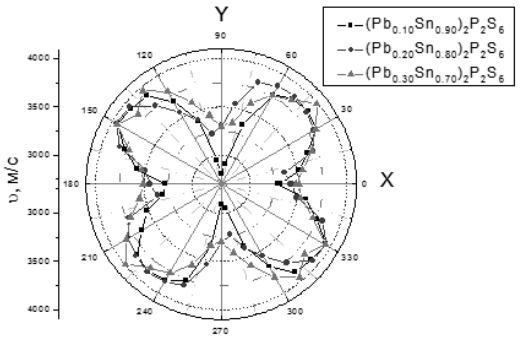


Рис. 7. Швидкості поздовжніх гіперзвукових хвиль, що поширюються в площині (001) для твердих розчинів $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$, отримані в 90A геометрії розсіювання.

Висновки

Одержані дані про анізотропію пружних властивостей монокристалів твердих розчинів $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ в гігагерцовому діапазоні звукових хвиль. Знання цих властивостей є важливим при застосуванні розглядуваних напівпровідників у акустооптиці і оптоелектроніці.

Анізотропія швидкостей і затухання гіперзвуку для кристалів $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2S_6$ відрізняється від спостережуваних анізотропних акустичних властивостей змішаних кристалів з концентраціями y = 0.2, y = 0.3 і y = 0.45 та $Pb_2P_2S_6$, так як перші два при кімнатній температурі знаходяться в сегнетоелектричній фазі, а інші – в параелектричній фазі. До того ж кристали $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ при $T_к$ знаходяться дуже близько до точки фазового переходу. Всі досліджувані нами зразки є істотно анізотропними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. и др. Расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода в поле лазерного излучения и его самофокусировка // Журн. эксперимент. и теорет. физики. – 1985. – Т. 89, № 9. – С. 939–945.
2. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Grabar A. et al. Piezooptic Coefficients and Acoustic Wave Velocities in $Sn_2P_2S_6$ Crystals // Cornell University Library: arXiv.org. – 2006. – 0706.4228. – 8 p. – (http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0706/0706.4228.pdf).
3. Grabar A.A., Jazbinšek M., Shumelyuk A.N. et al. Photorefractive effects in $Sn_2P_2S_6$ // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – V. 114. – P. 327–362.
4. Gerzanich E.I. Optical properties of $A_2^{IV}B_2^{V}C_6^{VI}$ ferroelectrics-semiconductors: the effect of temperature and hydrostatic pressure // Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. – V. 9, №3. – P. 129–163.
5. Slivka A.G., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S. Phase p,T,x-diagram and peculiarities of physical properties of $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferroelectric crystals near Lifshitz point // Ferroelectrics. – 1990. – Vol. 103. – P. 71–82.
6. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Коперлес Б.И. и др. Сегнетоактивная мягкая мода в твердых растворах $(Sn_{1-x}Pb_x)_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ // ФТТ. – 1979. – Т. 21, № 5. – С. 1497–1504.
7. Moriya K., Iwauchi K., Ushida M. et al. Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P_2S_6$ Single Crystals // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – V. 64. – P. 1775 – 1784.
8. Carpentier C.D., Nitsche R. Vapour growth and crystal data of the thio (seleno) – hypodiphosphates $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$, $Pb_2P_2Se_6$ and their mixed crystals // Mat. Res. Bull. – 1974. – V. 9, № 4. – P. 401–410.
9. Moriya K., Yamada T., Sakai K. et al. Ferroelectric phase transitions $Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P_2Se_6$ system // J. Therm. Anal. Calorim. – 2002. – V. 70. – P. 321–328.
10. Yevych R.M., Vysochanskii Yu.M., Khoma M.M. and Perechinskii S.I. Lattice instability at phase transitions near the Lifshitz point in proper monoclinic ferroelectrics // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 4047–4064.
11. Krüger J. K., Ems J., Brierley J., Jiménez R.J. A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and opto-acoustic properties: applications to polymers // J. Phys.D.: Appl. Phys. –

1998. – V. 31. – P. 1913–1917.
12. Ритус А.И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в кристаллах и волоконной оптике // Труды ФИАН. – 1982. – Т. 137. – С. 3–80.
13. Лямов В.Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 224 с.
14. Когутич А.А., Євич Р.М., Біланич Р.М., Перечинський С.І. Мандельштам-брілюенівське розсіювання світла в кристалах типу $Sn_2P_2S_6$ // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. – 2008. – №22. – С. 25–30.
15. Kohutych A.A., Yevych R.M., Perechinskii S.I., Vysochanskii Yu. M. Acoustic attenuation in ferroelectric $Sn_2P_2S_6$ crystals // Cent. Eur. J. Phys. – 2010. – V. 8, № 6. – P. 905–914.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2013

R.M. Bilanych, A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ANISOTROPY OF THE ELASTIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

The hypersonic properties of photo-ferroelectric-semiconductor chalcogenide solid solutions $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ by Mandelstam-Brillouin spectroscopy have been investigated. Experimental studies were carried out at room temperature in 180^0, 90^0 and 90A geometries of light scattering. The article gives the built hypersonic velocity and attenuation for primary and intermediate crystallographic directions of above solid solutions. We found that the anisotropy of the elastic properties of crystals $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ and $Sn_2P_2S_6$ at room temperature differs from observed for the compositions with y = 0.2, 0.3, 0.45 and 1. This is due to the fact that solid solutions with y = 0.1, as $Sn_2P_2S_6$, at room temperature are in ferroelectric phase.

Keywords: anisotropy, solid solutions, hypersonic speed, hypersonic attenuation, elastic properties.

Р.М. Биланич, А.А. Когутич, Р.М. Евич, С.И. Перечинский
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

АНИЗОТРОПИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

Исследованы гиперзвуковые свойства фотосегнетополупроводниковых халькогенидных твердых растворов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ методом спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна. Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре в 180^0, 90^0 и 90A геометриях рассеяния света. В статье сведены скорости и затухания гиперзвука для главных и промежуточных кристаллографических направлений вышеупомянутых твердых растворов. Обнаружено, что анизотропия упругих свойств кристаллов $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2S_6$ при комнатной температуре $T_к$ отличается от наблюдаемой для составов с y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Это связано с тем, что кристаллы с y = 0 и 0.1 при $T_к$ находятся в сегнетоэлектрической фазе.

Ключевые слова: анизотропия, твердые растворы, гиперзвуковая скорость, затухание гиперзвука, упругие свойства.

УДК 538.9

А.В. Бендак, О.О. Ямковий, В.В. Біланчук, І.П. Студеняк
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Народна, 3

ОСОБЛИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$

В роботі наведено результати експериментальних досліджень спектральних залежностей коефіцієнта поглинання в кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$. Вивчено концентраційну поведінку урбахівського краю поглинання та його основних параметрів. При катіонному заміщенні Ge→Si в кристалах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдощілини. Визначено внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію.

Ключові слова: тверді розчини, край поглинання, оптична псевдощілина, урбахівська енергія

Вступ

Кристали твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ належать до сполук зі структурою аргіродита, характеризуються високою іонною провідністю та власною структурною невпорядкованістю [1]. Вони можуть бути використані для виготовлення акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв [2].

Метою даної роботи є дослідження краю оптичного поглинання та вивчення впливу композиційного розупорядкування на процеси оптичного поглинання в суперіонних кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$.

Експериментальна частина

Кристали твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій [3]. Для проведення синтезу розраховані у стехіометричній кількості Cu, Ge, Si, S та CuI поміщалися у кварцеві ампули. У ролі транспортуючого агента використовувався CuI. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання вивчалися в інтервалі температур 77-300 К за допомогою граткового монохроматора МДР-3; для низькотемпературних досліджень використовувався кріостат типу “Утрекс” [4].

Результати та обговорення

За результатами спектральних досліджень встановлено, що край поглинання в кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ має експоненціальну урбахівську форму [5], тоді як температурні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* та урбахівської енергії E_U описуються в рамках моделі Ейнштейна [6,7]. Спектри краю поглинання кристалів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ при T=300 К наведено на рис. 1. Концентраційні дослідження показали, що збільшення вмісту атомів Si в кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ веде до нелінійного збільшення E_g^* (рис. 2). Урбахівська енергія E_U при катіонному заміщенні Ge→Si в інтервалі концентрацій $0 \le x \le 0.2$ різко зростає (більш ніж у 5разів), при x=0.6 досягає максимального значення, а в інтервалі концентрацій $0.8 \le x \le 1$ зменшується більше ніж у 3 рази. Значне зростання урбахівської енергії E_U в твердих розчинах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ викликане наявністю суттєвого композиційного розупорядкування кристалічної гратки.

Відомо, що концентраційна залежність ширини забороненої зони достатньо точно описується за допомогою співвідношення [8]:

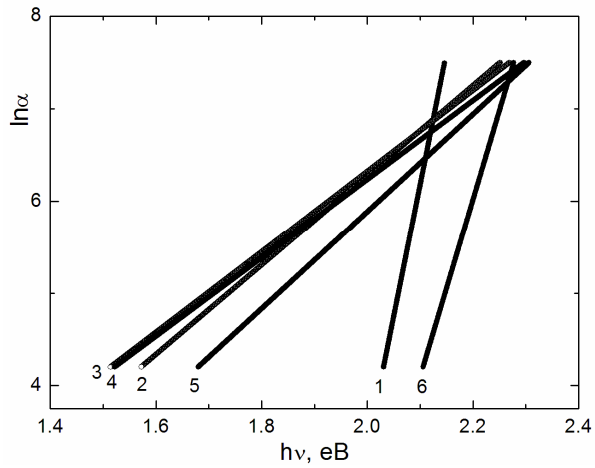


Рис.1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалів твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ при T=300 К та різних значеннях x: 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0.

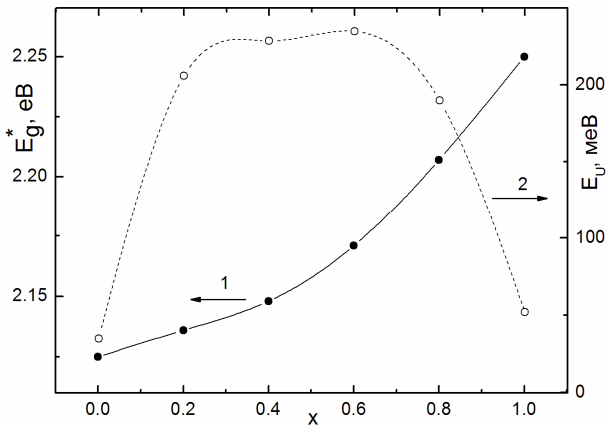


Рис.2. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини E_g^* (1) та урбахівської енергії E_U (2) для кристалів твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$.

$$E_g(x) = E_g(0) + [E_g(1) - E_g(0)]x - cx(1-x). \quad (1)$$

Найкращий результат при описі експериментальної залежності $E_g^*(x)$ за допомогою співвідношення (1) отримано з використанням таких параметрів: $E_g^*(0)$=2.125 еВ, $E_g^*(1)$=2.250 еВ, c = 0.11 еВ. Додатнє значення c для кристалів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ вказує на згин "вниз" на залежності $E_g^*(x)$. У роботі [8] було показано, що згин на залежності $E_g^*(x)$ може бути обумовлений такими факторами як деформація енергетичних зон внаслідок зміни параметрів кристалічної гратки твердих розчинів, зміна електронегативності, а також структурні зміни, що відбуваються при зміні довжин хімічних зв'язків.

Слід зазначити, що урбахівська енергія E_U характеризує ступінь розмиття краю поглинання за рахунок впливу різних типів розупорядкування кристалічної гратки (рис.2). В кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$, крім температурного розупорядкування (за рахунок теплових коливань гратки) та структурного (статичного та динамічного) розупорядкування, характерного для кристалів Cu_7GeS_5I та Cu_7SiS_5I, з'являється ще й композиційне розупорядкування. У роботі [9] показано, що перераховані типи розупорядкування визначають форму урбахівського краю поглинання, тобто урбахівська енергія E_U описується за допомогою співвідношення:

$$E_U = (E_U)_T + (E_U)_X + (E_U)_C, \quad (2)$$

де $(E_U)_T$, $(E_U)_X$ та $(E_U)_C$ – відповідно внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в E_U. Температурне розупорядкування відбувається за рахунок теплових коливань гратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок електрон-фононної взаємодії. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним (викликаним внутрішніми дефектами структури, наприклад, вакансіями [10]) та індукованим (викликаним такими зовнішніми чинниками, як відхилення від стехіометрії [11], легування [12], іонна імплантація [13] і т.д.).

У формулі (2) враховано еквівалентність, незалежність та адитивність різних типів розупорядкування, що впливають на край поглинання. Відомо, що структурне розупорядкування в суперіонних провідниках може бути представлене у вигляді суми внесків статичного структурного $(E_U)_{X,stat}$ та динамічного структурного $(E_U)_{X,dyn}$ розупорядкування. Розрахунки показали, що внесок статичного структурного розупорядку-

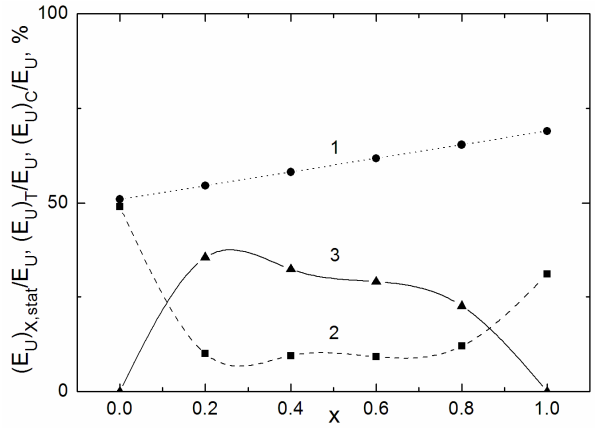


Рис.3. Концентраційні залежності відносних внесків статичного структурного розупорядкування (1), температурно залежних типів розупорядкування (2) та композиційного розупорядкування (3) в урбахівську енергію E_U при T=300 К для кристалів твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$.

вання в урбахівську енергію E_U при T=300 К для кристала Cu_7GeS_5I складає 51%, тоді як для Cu_7SiS_5I – 69%. Використовуючи процедуру, описану в [14], було оцінено відносний внесок різних типів розупорядкування в урбахівську енергію (рис. 3). Встановлено, що в кристалах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ катіонне заміщення Ge→Si приводить до лінійного збільшення відносного внеску статичного структурного розупорядкування $(E_U)_{X,stat}/E_U$, нелінійного зменшення зі згином "вниз" внеску температурно залежних типів розупорядкування $(E_U)_T/E_U$, та нелінійного збільшення зі згином "вгору" внеску композиційного розупорядкування $(E_U)_C/E_U$ в E_U.

Висновки

Вивчено концентраційну поведінку урбахівського краю поглинання в кристалах твердих розчинів $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$. При катіонному заміщенні Ge→Si виявлено нелінійне збільшення ширини оптичної псевдощілини. Встановлено, що концентраційна залежність урбахівської енергії в кристалах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ демонструє типову для твердих розчинів поведінку і визначається ефектами температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Визначено внески температурного, структурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed srtuctures // Mater. Res. Bull. – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248.
2. Dziaugys A., Banys J., Kezionis A., Samulionis V., Studenyak I. Conductivity investigations of Cu_7GeS_5I family fast-ion conductors // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 168–171.
3. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Kranjčec M., Hrechyn M.I., Panko V.V. Crystal growth and phase interaction studies in Cu_7GeS_5I–Cu_7SiS_5I superionic system // J. Cryst. Growth. – 2007. – Vol. 306. – P. 326–329.
4. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Desnica D.I., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu_6PS_5X (X=Cl, Br, I) crystals // J. Phys. Chem. Solids – 1999. – Vol. 60. – P. 1897–1904.
5. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92. – P. 1324–1326.
6. Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman H., Tiedje T. Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol.70. – P.3540-3542.
7. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting $FeSi_2$ // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.78, №3. – P.1958–1963.

8. Tinoco T., Quintero M., Rincon C. Variation of the energy gap with composition in $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ chalcopyrite-structure alloys // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol.44, №4. – P. 1613-1615.
9. Skumanich A., Frova A., Amer N.M. Urbach tail and gap states in hydrogenated a-SiC and a-SiGe alloys // Solid State Commun. – 1985. – Vol.54, №7. – P. 597–601.
10. Desnica D.I, Kranjcec M., Celustka B. Optical absorption edge and Urbach′s rule in mixed single crystals of $(Ga_xIn_{1-x})_2Se_3$ in the indium rich region // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – Vol.52, №8. – P.915–920.
11. Shioda T., Chichibu S., Nakanishi H., Kariya T. Influence of nonstoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for $CuInSe_2$ single crystals // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol.80, №2. – P.1106–1111.
12. Johnson S.R., Tiedje T. Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.78, №9. – P.5609–5613.
13. Zammit U., Madhusoodanan K.N., Scudieri F., Mercuri F., Wendler E., Wesch W. Optical-absorption study of structural relaxation of ion-implanted a-Si // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.49, №3. – P.2163–2166.
14. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica I.D., Panko V.V., Slivka V.Yu. Influence of compositional disorder on optical absorption processes in $Cu_6P(S_{1-x}Se_x)_5I$ crystals // Journal of Materials Research. – 2001. – Vol.16, №6. – P.1600–1608.

Стаття надійшла до редакції 28.06.2014

A.V. Bendak, O.O. Yamkovy, V.V. Bilanchuk, I.P. Studenyak
Uzhhorod National University, Narodna Sq. 3, 88000 Uzhhorod

PECULIARITIES OF COMPOSITIONAL DISORDERING IN $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ SOLID SOLUTION CRYSTALS

Experimental results of spectral dependences of absorption coefficient in $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ solid solution crystals are discussed. The compositional behavior of the Urbach absorption edge and their main parameters is studied. At cation Ge→Si substitution the nonlinear increase of optical pseudogap in $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$ crystals is observed. The contributions of temperature, structural and compositional disordering in Urbach energy are determined.

Key words: solid solution, absorption edge, optical pseudogap, Urbach energy

А.В. Бендак, А.А. Ямковый, В.В. Биланчук, И.П. Студеняк
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3

ОСОБЕННОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$

В работе приведены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения в кристаллах твердых растворов $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$. Изучено концентрационное поведение урбаховского края поглощения и его основных параметров. При катионном замещении Ge→Si обнаружено нелинейное увеличение ширины оптической псевдощели в кристаллах $Cu_7(Ge_{1-x}Si_x)S_5I$. Определены вклады температурного, структурного и композиционного разупорядочений в урбаховскую энергию.

Ключевые слова: твердые растворы, край поглощения, оптическая псевдощель, урбаховская энергия

УДК 535.243.321

В.В. Цигика, І.Й. Росола
Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, Ужгород, 88000

ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$

Розглянуто особливості синтезу, результати досліджень коливних спектрів та теплового розширення халькогалогенідних стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$. На основі вивчення інфрачервоних спектрів, спектрів комбінаційного розсіювання, температурних залежностей відносного видовження зразків зроблено висновки про особливості будови та структурної релаксації даних матеріалів.

Ключові слова: синтез, склоподібний, структура, коливні спектри, комбінаційне розсіювання, термічне розширення.

Вступ

Халькогенідні стекла, в склад яких входить бром, перспективні для застосування в якості оптичних герметиків, імерсійних середовищ, хвилеводів, реєструючих середовищ для запису інформації [1, 2]. Бромхалькогенідні стекла вперше синтезовані ще всередині 70-х років минулого сторіччя [3]. Проте, насамперед, у зв'язку з проблемами синтезу таких матеріалів, їх фізичні властивості досліджені недостатньо, немає єдиної думки про їх структурно-хімічну будову [2]. В даній публікації розглянуто особливості синтезу стекол системи Ge-As-S-Br, обговорюються питання формування їх структури згідно даних коливної спектроскопії, наведено результати досліджень температурних залежностей відносного видовження зразків по розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$.

Особливості синтезу

Головною проблемою синтезу бромвмістких стекол є те, що при завантаженні шихти в ампулу і її вакуумуванні порушується стехіометрія вихідного складу. Для запобігання цьому явищу, завантаження шихти здійснювали згідно методики, запропонованої в [4]. Методика полягає в застосуванні тонкостінної капсули з бромом, яку поміщають у кварцову ампулу з попередньо наваженими, згідно відомої кількості галогену, компонентами. Після відкачування повітря капсулу розкривають струшуванням. Схожа методика компоновки вихідних компонентів застосовувалась і в більш пізніх роботах [5].

У зв'язку з різкою відмінністю температур плавлення компонентів ($T_{пл}$ Ge складає 1230 К, Br – 270 К) синтез сплавів здійснювали в декілька етапів [6, 7]. Попередньо шихту нагрівали до 470 К з послідуючою витримкою при даній температурі протягом 4–5 годин. На даному етапі вільні сірка і бром вступали в реакцію із миш'яком, утворюючи сульфіди і броміди. На другому етапі температуру піднімали до 770 К. Температуру гомогенізації, при якій розплав витримували протягом 10–15 годин, вибирали згідно особливостей хімічної взаємодії компонентів. В залежності від вмісту галогену температура гомонізації знаходилась в інтервалі 970-1170 К. Вибір швидкості охолодження розплаву здійснювали згідно кристалізаційної здатності сплавів. Максимальна швидкість охолодження для складів на границі області склоутворення складала ~50 К/с.

Область склоутворення досліджували по розрізам GeS_2-As_2S_3-$AsBr_3$, Ge-As_2S_3-$AsBr_3$ і Ge-S-Br. Необхідно зауважити, що в роботі [5] область склоутворення в потрійній системі Ge-S-Br вивчалась відносно недавно (2010 р.), а результати, отримані авторами, корелюють з даними [6, 7]. Тобто, застосовані методики синтезу бромхалькогенідних стекол є достатньо надійними, оскільки забезпечують відтворюваність результатів.

Коливні спектри

В інфрачервоних (ІЧ) спектрах пропускання стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$ зафіксовані смуги, які дозволяють ідентифікувати наявність в даних матеріалах трьох типів структурних одиниць [6]. Зокрема, спостерігаються смуги поглинання, характерні для валентних зв'язків Ge-S в склоподібному GeS_2, As-S, As-Br, які реалізуються в AsSBr.

На рис. 1 наведено спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС), дослідження яких проводили при кімнатній температурі з використанням He-Ne – лазера ЛГ-38 і спектрометра ДФС-24 при 90-градусній конфігурації лазерного збудження. Для досліджуваних матеріалів в спектрах КРС характерними є достатньо різка лінія в області 250-280 $см^{-1}$ і широка розмита смуга в області 320-420 $см^{-1}$, які спостерігаються і в ІЧ спектрах пропускання [4-6].

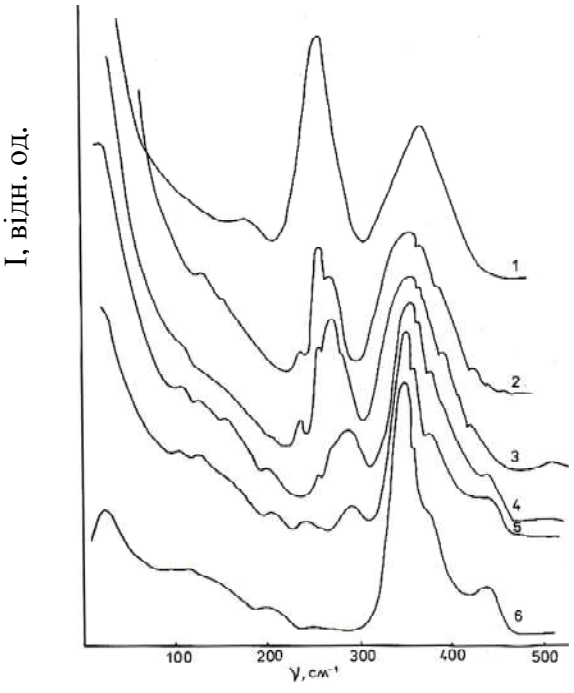


Рис. 1. Спектри КРС стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$: 1 - AsSBr; 2 - $(GeS_2)_{0,2}(AsSBr)_{0,8}$; 3 - $(GeS_2)_{0,4}(AsSBr)_{0,6}$; 4 - $(GeS_2)_{0,6}(AsSBr)_{0,4}$; 5 - $(GeS_2)_{0,8}(AsSBr)_{0,2}$; 6- GeS_2.

Співставлення даних спектрів КРС та ІЧ спектрів для склоподібних і кристалічних сполук As_2S_3, GeS_2, AsSBr, кристалічного $AsBr_3$ [7], дозволяє зробити висновок, що смуги в області частот 300-400 $см^{-1}$ обумовлені коливаннями зв'язків As-S і Ge-S, а смуга в області 255-290 $см^{-1}$ відповідає за коливання зв'язків As-Br, які реалізуються в AsSBr [6, 8]. При збільшенні концентрації AsSBr у складі стекол даного розрізу спостерігається зміщення максимуму низькочастотної смуги від 287 (x=0,8) до 255 $см^{-1}$ (x=0,0), а високочастотної смуги – від 342 (для GeS_2) до 356 $см^{-1}$ (для AsSBr). При цьому інтенсивність низькочастотної смуги в області 255-290 $см^{-1}$ збільшується. Для склоподібного GeS_2 ця смуга відсутня, а спостерігається смуга в області 300-400 $см^{-1}$.

Для стекол досліджуваного розрізу смуги, характерні для дисульфіду германію, чітко фіксуються вже при 20 мол.% GeS_2. Даний факт, а також аналіз даних [6, 8] дає можливість висунути припущення, що каркас стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$, які містять менше 50 мол.% AsSBr побудований, в основному, тетраедричними структурними одиницями $GeS_{4/2}$, серед яких статистично розподілені структурні одиниці $AsS_{2/2}Br$, які частково дисоційовані на $AsS_{3/2}$ та $AsBr_3$.

Теплове розширення

Теплове розширення досліджували на кварцовому дилатометрі з ємнісним датчиком видовження [9] в режимі неперервного нагріву зі швидкістю 1.0 К/хв в інтервалі температур від кімнатної до температури початку деформації зразків $T_{п.д.}$. Хід температурних залежностей відносного видовження $\Delta l/l(T)$ склоподібних зразків виявляє ряд загальних закономірностей. Зокрема, видовження відпалених стекол носить лінійний характер до температури розм'якшення T_g. При температурах вище за T_g відбувається стрибкоподібна зміна коефіцієнта лінійного термічного розширення α (КЛТР). Для загартованих стекол при температурах ~$0.85T_g$ спостерігається протилежне явище – різке зменшення КЛТР, причому коефіцієнт лінійного термічного розширення може приймати навіть від'ємні значення. В якості ілюстрації типових температурних залежностей відносного видовження склоподібних зразків, на рис. 2 наведено залежності $\Delta l/l(T)$ для $(GeS_2)_{0,4}(AsSBr)_{0,6}$.

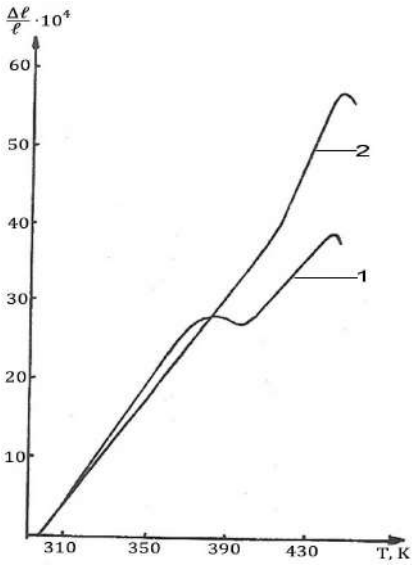


Рис. 2. Термічне розширення склоподібного $(GeS_2)_{0,4}(AsSBr)_{0,6}$: 1 – загартований зразок; 2 – відпалений зразок.

Подібний хід залежностей Δl/l(T) узгоджується з релаксаційною моделлю склування [10], згідно якої він обумовлений релаксаційними процесами стабілізації структури даних матеріалів [11]. Для всіх досліджених матеріалів при температурах нижче $0.85T_g$ КЛТР загартованих стекол приймає більш високі значення, ніж відпалених. Для більшості зразків величина Δα складала ~5%. Для GeS_2 виявлено відмінність від даної закономірності, яка полягає в суттєвій зміні КЛТР, а саме: в залежності від термічної передісторії зразків α змінюється від $8{,}0\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ до $12{,}0\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$.

Концентраційні залежності фізико-хімічних параметрів стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$, наведені в роботі [6], величини T_g, $T_{п.д.}$, α (для відпалених зразків), наведені нижче (табл. 1), досліджувались для значень x<0.2. Область концентрацій, що прилягає до складу AsSBr, не була досліджена в зв'язку з легкоплавкістю сплавів, їх нестійкістю на повітрі і схильністю до ліквації.

Концентраційні залежності фізико-хімічних параметрів, зокрема, тих, що визначені при вивченні теплового розширення, обумовлені особливостями формування структурної сітки стекол. Згідно даних коливної спектроскопії, в спектрах стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$ ідентифікуються смуги, що відповідають зв'язкам Ge-S, As-S, As-Br. Враховуючи, що одиничні ковалентні зв'язки незначно відрізняються за енергією, суттєве збільшення КЛТР при збільшенні концентрації AsSBr пояснюється вкладом слабих міжмолекулярних зв'язків між окремими структурними складовими.

Таблиця 1

Склад	T_g, К	$T_{п.д}$, К	$\alpha\cdot 10^6$, К$^{-1}$
GeS_2	683	770	11,4
$(GeS_2)_{0,8}(AsSBr)_{0,2}$	585	621	17,8
$(GeS_2)_{0,6}(AsSBr)_{0,4}$	497	529	23,5
$(GeS_2)_{0,4}(AsSBr)_{0,6}$	409	447	32,5
$(GeS_2)_{0,2}(AsSBr)_{0,8}$	376	406	54,0

Висновки

Завдяки такій особливості багатокомпонентних бромідних халькогенідних стекол як можливість зміни фізичних параметрів (температури розм'якшення, КЛТР, краю поглинання, показника заломлення та ін.) в широкому діапазоні шляхом варіації складу в межах області склоутворення, дані матеріали перспективні для практичного застосування в оптоелектроніці в якості оптичних герметиків, імерсійних середовищ.

Бромхалькогенідні стекла вимагають особливих технологічних прийомів компоновки шихти та режимів синтезу, застосування яких мінімізує відхилення складів від стехіометрії і забезпечує відтворюваність результатів.

Аналіз даних коливної спектроскопії дає можливість робити висновки, що каркас стекол розрізу $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$, які містять менше 50 мол.% AsSBr, побудований тетраедричними одиницями дисульфіду германію, серед яких статистично розподілені структурні одиниці $AsS_{2/2}Br$, які частково дисоційовані на $AsS_{3/2}$ та $AsBr_3$.

Вивчення температурних залежностей відносного видовження зразків Δl/l(T) є ефективним методом визначення характеристичних температур інтервалу склування, аналізу процесів структурної релаксації в склоподібних матеріалах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Цигика В.В., Добош М.В., Погорелый С.М., Качур И.М., Билинец Ю.Ю. Оптические герметизирующие покрытия на основе халькогенидных стекол для светоизлучающих структур видимого и ближнего ИК-диапазона спектра // В сб.: “Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники”, К., 1991. – С. 76-81.
2. Крылов Н.И. О структуре стекол систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br // ФХС. – 2010. – Т. 36, № 2. - С. 222-225.
3. Туряница И.Д., Химинец В.В., Химинец О.В. Исследование взаимодействия и стеклообразования в тройных системах As-S(Se, Te)-Br // ФХС. – 1975 – Т. 1, № 2. - С. 190-192.
4. А. с. СССР №1175125, 1985. Способ получения бромсодержащих халькогенидных стекол. Химинец В.В., Добош М.В., Химинец О.В., Бенке А.Ю.
5. Крылов Н.И., Михайлов М.Д. Особенности синтеза и структуры бромсодержащих халькогенидных стекол // Материалы 17 междунар. конф. “Высокие интеллектуальные технологии и инновации в образовании и науке”, С.-П., 2010 - Т.2. – С. 92-93.
6. Цигика В.В., Химинец В.В., Гераси-менко В.С., Добош М.В. Исследование стеклообразования, колебательных спектров и свойств стекол в системе Ge-As-S-Br // Электронная техника, сер. Материалы. – 1985. – Вып. 5 (204). - С. 39-42.
7. Химинец В.В., Цигика В.В., Химинец О.В., Добош М.В. Взаимодействие и процессы стеклообразования в системе Ge-As-S-Br // ЖНХ. – 1990. - Т. 35, вып. 11. - С. 2945-2947.
8. Росола И.Й., Цигика В.В., Добош М.В., Аврамов М.И., Петрович Д.М., Химинец В.В. Спектрофотометрические и рефрактометрические свойства стекол системы Ge- As-S-Br // УФЖ. – 1987. – Т. 32, № 12. - С. 1814-1819.
9. Цигика В.В. Кварцовий дилатометр // Тези доповідей 4–ї науково-техн. конф. “Приладобудування 2005: стан і перспективи”. – Київ, 2005. - С. 198-199.
10. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Курс лекций. – С.-П.: Изд-во СПбГУ ИТМО, 2009. - 115 с.
11. Цигика В.В., Туряниця І.І. Теплове розширення і структурна релаксація у неорганічних стеклах // УФЖ. - 1997. - Т. 42, № 11-12. - С. 1377-1380.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2014

V.V. Tsyhyka, I.J. Rosola
Uzhhorod National University, 46, Pidhirna Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

PRODUCTION AND PROPERTIES OF GLASSES $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$

The features of the synthesis, the results of studies of vibrational spectra and thermal expansion chalkohalogenide glasses cut $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$ are considered. Conclusions about structural features and structural relaxation of these materials are made on the basis of infrared spectra, Raman spectra, temperature dependence of the relative elongation of samples.

Keywords: synthesis, glassy structure, oscillating spectra, Raman scattering, thermal expansion.

В.В. Цигика, И.Й. Росола
Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$

Рассмотрены особенности синтеза, результаты исследований колебательных спектров и термического расширения халькогалогенидных стекол разреза $(GeS_2)_X(AsSBr)_{1-X}$. На основании изучения инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния, температурных зависимостей относительного удлинения образцов сделано выводы об особенностях строения и структурной релаксации данных материалов.

Ключевые слова: синтез, стеклообразный, структура, колебательные спектры, термическое расширение.

УДК 538.9

І.П. Студеняк[1], А.В. Бендак[1], М.Лучинець[1], М.М. Майор[1],
С. Ількович[2], М. Райфферс[2,3], М. Тімко [3]
[1]Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, пл. Народна, 3
[2]Пряшівський університет, 08001, Пряшів, вул.17 Листопада, 1, Словаччина
[3]Інститут експериментальної фізики, 04200, Кошіце, вул. Ватсонова 47, Словаччина

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В НАНОРОЗМІРНИХ СУПЕРІОННИХ ПРОВІДНИКАХ Cu_6PS_5I

В роботі наведено результати експериментальних досліджень теплоємності монокристала, мікро- та нанокристалічного порошків Cu_6PS_5I у температурному інтервалі 70-300 К. Вивчено вплив розмірів частинок на фазові переході та теплоємність мікро- і нанокристалічного порошків Cu_6PS_5I. Для порошкоподібного Cu_6PS_5I, крім особливостей на температурній залежності теплоємності, що відповідають фазовим переходам в об'ємному матеріалі, при вищій температурі виявлено особливість, яка пов'язується з "поверхневим" фазовим переходом.

Ключові слова: суперіонний провідник, розмірний ефект, теплоємність, фазові переходи

Вступ

Суперіонні провідники Cu_6PS_5I належать до сполук зі структурою аргіродита і характеризуються високою електричною провідністю [1,2]. При кімнатній температурі кристали Cu_6PS_5I утворюють кубічну кристалічну гратку (просторова група $F\bar{4}3m$) [1]. При низьких температурах у кристалах Cu_6PS_5I спостерігаються два фазові переходи (ФП), один з яких суперіонний і сегнетоеластичний ФП I роду при T_I=(144–169) K, інший – структурний ФП II роду при T_{II}=(269±2) K [3, 4]. Як зазначено у роботі [4], при $T_I<T<T_{II}$ кристали Cu_6PS_5I належать до кубічної сингонії (просторова група $F\bar{4}3c$), а при $T<T_I$ – до моноклінної сингонії (просторова група *Cc*). ФП у кристалах Cu_6PS_5I супроводжується аномальною поведінкою діелектричних, акустичних та оптичних властивостей [3, 5–7].

Протягом останніх десятиліть в основному досліджувалися структурні, електричні, акустичні та оптичні властивості кристалів Cu_6PS_5I. Це дало змогу вивчити механізм іонної провідності, особливості ФП, а також процеси розупорядкування [3, 5–7]. В останні кілька років велика увага приділяється дослідженню композитів та нанокристалічних порошків на основі суперіонних провідників Cu_6PS_5I [8–11].

У даній роботі наведено результати досліджень розмірного ефекту у суперіонних провідниках Cu_6PS_5I на основі вимірювань питомої теплоємності.

Експериментальна частина

Монокристали Cu_6PS_5I були вирощені методом хімічних транспортних реакцій. Мікрокристалічний порошок з середнім розміром зерен 50 мкм був отриманий подрібненням синтезованого матеріалу в агатовій ступці. Нанокристалічний порошок з середнім розміром зерен 24 нм був одержаний шляхом розмелювання у кульовому млині. Вимірювання теплоємності проводилися у температурному інтервалі 70-300 К за допомогою стандартної системи Versalab (Quantum Design). Використовувалася два-τ модель стандартного релаксаційного методу.

Результати та обговорення

Питома теплоємність суперіонних провідників Cu_6PS_5X (X= I, Br, Cl)

вивчалася раніше у роботах [12, 13], в яких показано, що при температурах, вищих за температуру Дебая, виконується правило Ноймана-Коппа і питома теплоємність досягає значення 325 Дж×моль$^{-1}$×К$^{-1}$. При температурах T < 100 К спостерігалася значна різниця між значеннями теплоємностей для сполук Cu_6PS_5X, що пов'язано з різними їх молекулярними масами, причому заміна Cl→Br→I приводить до зменшення температури Дебая. При температурах T<10 К була виявлена аномальна квазілінійна поведінка теплоємності на відміну від очікуваного закону Дебая T^3. Слід зазначити, що надлишкова теплоємність у сполуках Cu_6PS_5I, викликана структурним розупорядкуванням у підгратці міді, обумовлена можливістю тунелювання атомів міді від одного вузла кристалічної гратки до іншого. При кімнатній температурі атоми міді беруть участь у сильних ангармонічних коливаннях і можуть проникати крізь потенціальні бар'єри між сусідніми вузлами гратки.

На температурній залежності питомої теплоємності кристала Cu_6PS_5I спостерігається типова для ФП II роду аномалія при T=273 К [12]. Механізм ФП пояснюється неперервною деформацією аніонної підгратки, що супроводжується розупорядкуванням іонів міді з підвищенням температури. Майже однакові значення ентропії ФП у всіх кристалах Cu_6PS_5X свідчать про аналогічні кристалографічні зміни при ФП. Слід зазначити, що при суперіонному- сегнетоеластичному ФП у кристалах Cu_6PS_5I чіткої аномалії на температурній залежності теплоємності не виявлено [12, 13].

На рис. 1 наведено температурну залежність теплоємності для монокристала Cu_6PS_5I, а також для мікро- і нанокристалічних порошків в інтервалі 70–300 К. На температурній залежності питомої теплоємності для монокристала Cu_6PS_5I спостерігається типова аномалія для ФП II роду при T_{II}=272.6 К і досить непомітна особливість при T_I=147.5 К , що відноситься до суперіонного-сегнетоеластичного ФП I роду (рис. 1). Отримані нами результати для монокристала Cu_6PS_5I добре узгоджуються з результатами, наведеними в роботі [12]. Слід зазначити, що в області суперіонного-сегнетоеластичного ФП I роду в кристалах Cu_6PS_5I спостерігаються стрибкоподібні зміни ширини оптичної псевдощілини та діелектричної проникності, аномалія швидкості ультразвуку, поява доменної структури та двопроменезаломлення [3, 5, 14, 15]. Однак, на температурній залежності теплоємності в області суперіонного-сегнетоеластичного ФП I роду спостерігається тільки невелика особливість у вигляді відхилення від монотонної температурної поведінки.

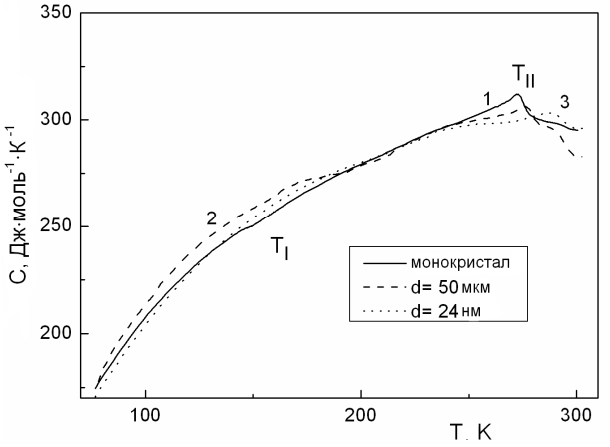
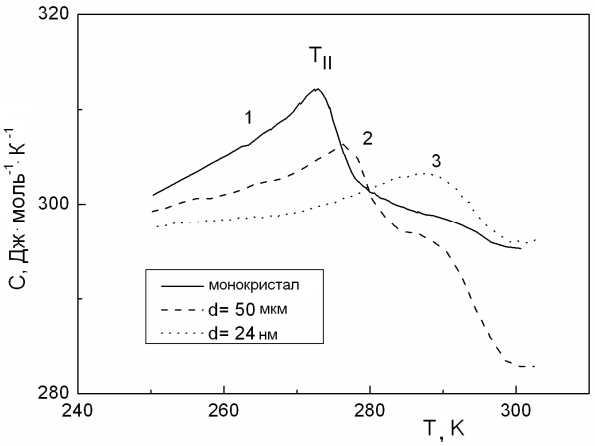


Рис.1. Температурні залежності теплоємності для монокристала Cu_6PS_5I (1), мікро- (2) та нанокристалічного (3) порошків.

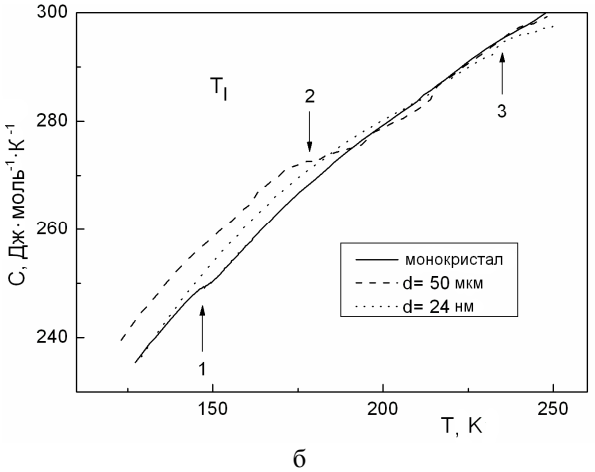
Для мікрокристалічного порошка Cu_6PS_5I з розміром зерен 50 мкм на температурній залежності питомої теплоємності разом з особливостями, що спостерігаються при ФП в монокристалах, виявлено ще одну стрибкоподібну аномалію при вищій температурі (рис. 2а). У нанокристалічному порошку виявлено подальше збільшення інтенсивності високотемпературної аномалії теплоємності. Високотемпературна аномалія, що спостерігається у порошках, може розглядатися як прояв "поверхневого" ФП.

Слід зазначити, що аномальна поведінка, спостережувана в інтервалі 272.6 –278 К на температурній залежності

аномальної частини теплоємності монокристала Cu_6PS_5I, проявляється аж до температури 300 К. Таке розмиття ФП зазвичай пов'язується з дефектами. Встановлено, що зі зменшенням розміру зерен амплітуда основної стрибкоподібної зміни на температурній залежності питомої теплоємності зменшується, а інтенсивність високотемпературної аномалії збільшується. Для порошка з розміром зерен 24 нм спостерігається тільки високотемпературна аномалія, пов'язана з "поверхневим" ФП (рис. 2а).



а



б

Рис.2. Температурні залежності теплоємності для монокристала Cu_6PS_5I (1), мікро- (2) та нанокристалічного (3) порошків в області ФП II (а) та I (б) роду.

Можна припустити, що дефекти, які зумовлюють хвости в аномальній частині теплоємності, вище температури T_{II} у монокристалі Cu_6PS_5I і максимум на температурних залежностях для порошків, пов'язані з дефектами в обох підгратках – катіонній та аніонній. Добре відомо, що основною особливістю структури аргіродитів є висока концентрація неупорядкованих вакансій міді в катіонній підгратці, яка визначає рухливість катіонів та високу іонну провідність [3]. З іншого боку, результати енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії та оптичних досліджень вказують на наявність вакансій сірки в аніонній підгратці. Таким чином, можна припустити, що "поверхневий" ФП, який спостерігається у мікро- та нанопорошках, є результатом високої концентрації вакансій міді та сірки.

Ймовірно, що вищезгадані дефекти є причиною розмиття суперіонно-сегнетоеластичного ФП I роду. З рис.2б видно, що на температурній залежності теплоємності порошка з розміром зерен 50 мкм спостерігаються дві слабкі аномалії: одна при температурі, що відповідає ФП в монокристалі, а інша (спостерігається при вищій температурі), ймовірно, виникає за рахунок збільшення поверхні кристалітів. Для порошка з розміром зерен 24 нм аномалії стають слабо помітними.

Висновки

Вимірювання теплоємності, проведені в діапазоні температур 70-300 К, показують, що для монокристала Cu_6PS_5I спостерігається аномальна стрибкоподібна зміна при ФП II роду при T_{II} = 272.6 К і слабка розмита особливість при суперіонно-сегнетоеластичному ФП I роду при T_I=147.5 К. Для порошкоподібного Cu_6PS_5I, крім аномалії на температурній залежності питомої теплоємності, що відповідає ФП в об'ємному матеріалі, спостерігається аномалія при вищій температурі, що пов'язано з "поверхневим" ФП.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type Cu_6PS_5Hal (Hal = Cl, Br, I) // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 1115–1124.
2. Beeken R.B., Garbe J.J., Petersen N.R. Cation mobility in the Cu_6PS_5X (X = Cl, Br, I) argyrodites // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1261–1264.
3. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Mitrovcij V.V., Mikajlo O.A. Structural disordering studies in $Cu_{6+\delta}PS_5I$ single crystals // Mater. Sci. & Engin. B. – 2003. – Vol. 97. – P. 34-38.
4. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D. Diffusion paths formation for Cu ions in superionic Cu_6PS_5I single crystals studied in terms of structural phase transition // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 3366–3375.
5. Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Studenyak I. Investigation of ultrasonic and acoustoelectric properties of ferroelectric-semiconductor crystals // Ferroelectrics 336 (2006), pp. 29–38.
6. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjčec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of Cu_6PS_5Hal (Hal = Cl, Br and I) fast-ion conductors // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 95. – P. 221–225.
7. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V., Desnica D.I., Slivka A.G., Guranich P.P. The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu_6PS_5X (X = Cl, Br, I) crystals // J. Phys. Chem. Solids. – 1999. – Vol. 60. – P. 1897–1904.
8. Orliukas A.F., Kazakevicius E., Kezionis A., Salkus T., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Prits I.P., Panko V.V. Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of Cu_6PS_5I-based superionic composites // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180. – P.183-186.
9. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Kranjčec M., Makauz I.I., Voynarovych I.M., Daroczi L., Charnovich I., Kökényesi S. Structural, electrical, and optical properties of As_2S_3-Cu_6PS_5I nanocomposites // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – Vol. 357. – P. 96-99.
10. Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O., Kökényesi S., Kis-Varga M. Luminescent properties of Cu_6PS_5I nanosized superionic conductors // Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 788-791.
11. Kranjčec M., Studenyak I.P., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O., Kökényesi S., Kis-Varga M. Structural properties and Raman scattering in Cu_6PS_5X (X=I, Br) nanocrystalline solid electrolytes // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 218-221.
12. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data of argyrodite-type ionic conductors: Cu_6PS_5Hal (Hal = Cl, Br, I) // Thermochim. Acta. – 1985. – Vol. 85. – P. 155–158.
13. Fiechter S., Gmelin E. Thermochemical data and phase transition of argyrodite-type ionic conductors Me_6PS_5Hal and Me_7PS_6 (Me = Cu, Ag; Hal = Cl, Br, I) // Thermochim. Acta. – 1985. – Vol. 87. – P. 319-334.
14. Dziaugys A., Banys J., Samulionis V., Studenyak I. Dielectric properties of Cu_6PS_5I single crystals // Integrated ferroelectrics. – 2009. – Vol. 109. – P. 18-26.
15. Kaynts D.I., Studenyak I.P., Nebola I.I., Horvat A.A. Ferroelastic domains in Cu_6PS_5X (X = I, Br, Cl) crystals // Ferroelectrics. – 2003. – Vol. 290. – P. 23-27.

I.P. Studenyak[1], A.V. Bendak[1], M.M. Luchynets[1], M.M. Maior[1], S. Iľkovič[2], M. Reiffers[2,3], M. Timko[3]
[1]Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Narodna Sq., 3
[2]Prešov University, 08001, Prešov, 1 Novembra 17 Str., Slovakia
[3]Institute of Experimental Physics, 04200, Košice, 47 Watsonova Str., Slovakia

PHASE TRANSITIONS IN NANOSIZED Cu_6PS_5I SUPERIONIC CONDUCTOR

Heat capacity measurements for Cu_6PS_5I single crystals as well as for micro- and nanocrystalline powders were carried out in the temperature range 70–300 K. The influence of grain size on the phase transitions and heat capacity in Cu_6PS_5I micro- and nanocrystalline powders is studied. For the powdered Cu_6PS_5I, in addition to the anomalies in the temperature dependence of specific heat corresponding to the phase transitions in the bulk material, an anomaly at a higher temperature is observed which is related to the "surface" phase transition.

Key words: superionic conductor; size effect; heat capacity; phase transitions

И.П. Студеняк[1], А.В. Бендак[1], М.Лучинец[1], М.М. Майор[1], С. Илькович[2], М. Райфферс[2,3], М. Тимко [3]
[1]Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, пл. Народная, 3
[2]Пряшевский университет, 08001, Пряшев, ул.17 Ноября, 1, Словакия
[3]Институт экспериментальной физики, 04200, Кошице, ул. Ватсонова 47, Словакия

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ Cu_6PS_5I

В роботе приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости монокристалла, микро- и нанокристаллического порошков Cu_6PS_5I в температурном интервале 70-300 К. Изучено влияние размеров частиц на фазовые переходы и теплоемкость микро- и нанокристаллического порошков Cu_6PS_5I. Для порошкообразного Cu_6PS_5I, кроме особенностей на температурной зависимости теплоемкости, отвечающим фазовым переходам в объемном материале, при высшей температуре обнаружена особенность, которая связывается с "поверхностным" фазовым переходом.

Ключевые слова: суперионный проводник, размерный эффект, теплоемкость, фазовые переходы

УДК 658.562:621

В.В. Кузьма, В.С. Біланич, K. Flachbart, F. Lofaj, K. Csach, В.М. Різак
ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: kuzmavasil.v@gmail.com

ФОТОІНДУКОВАНІ ЗМІНИ МІКРОТВЕРДОСТІ АМОРФНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ Ge-As-Se

Наведені результати досліджень кінетики фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при опроміненні лазером потужністю 50 мВт з довжиною хвилі 655 нм. Показано, що інтенсивні (10%--27%) фотоіндуковані зміни твердості плівок спостерігаються протягом 25–30 хв. опромінювання: при включенні опромінювання мікротвердість експоненціально зменшується, а при виключенні – експоненціально зростає. Величина фотоіндукованих змін мікротвердості залежить від середнього координаційного числа Z і є максимальною при Z=2.8. Мінімальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігається в області топологічного структурного 2D-3D переходу при Z=2.67. Гігантське зростання фотоіндукованих зміни мікротвердості при Z>2.67 пояснено в рамках інтрамолекулярної структурної моделі фотоіндукованої пластичності в халькогенідних стеклах.

Ключові слова: мікротвердість, фотоіндуковані зміни, тонкі плівки, халькогенідні стекла, Ge-As-Se.

Вступ

Одним із напрямків практичного використання халькогенідних скловидних напівпровідників (ХСН) є виготовлення тонких плівок на їх основі з подальшим застосуванням у якості реєструючих середовищ для оптичного запису інформації, фото- і електронної літографії, інтегральної та волоконної оптики. Вказані практичні застосування в основному ґрунтуються на унікальних, індукованих зовнішнім опроміненням, структурних змінах, які обумовлюють різноманітні зміни фізичних параметрів даних матеріалів [1,2]. Інтенсивність та кінетика індукованих змін фізичних параметрів суттєво залежить від хімічного складу ХСН. Крім змін оптичних і електрофізичних параметрів ХСН, при опроміненні лазером (в області власного поглинання) виявлено фотоіндуковані зміни механічних параметрів (мікро- та нанотвердості, модуля Юнга) плівок бінарних систем $As_xS(Se)_{100-x}$ та встановлено їх концентраційні залежності [3-5]. Подальші дослідження механізмів та кінетики індукованих явищ є важливим фактором для розширення спектру практичного використання тонких плівок ХСН. У цьому аспекті перспективною є система Ge-As-Se, оскільки завдяки широкій області склоутворення можна отримати стекла з різним співвідношенням одно-, двох- і тривимірних структурних одиниць [6]. Враховуючи можливість отримання в системі Ge-As-Se стекол з різною структурною жорсткістю, представляють науковий і практичний інтерес дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок ХСН даної системи у широкому інтервалі зміни середнього координаційного числа Z. На даний момент такі дослідження зроблено для плівки $Ge_{32}As_8Se_{60}$ [5].

Метою даної роботи є дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості аморфних плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ під час і після опромінення лазером.

Методика експерименту

Для проведення досліджень були виготовлені халькогенідні плівки таких складів: $Ge_4As_4Se_{92}$, $Ge_9As_9Se_{82}$, $Ge_8As_{32}Se_{60}$, $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, $Ge_{32}As_8Se_{60}$, $Ge_{40}Se_{60}$. Плівки одержували методом термічного випаровування стекол аналогічних складів у вакуумі

(10^{-3}Па) на підкладки з кварцового скла з використанням установки ВУП-5. Вакуумну систему додатково охолоджували рідким азотом. Середня швидкість конденсації плівок становила 10нм/с. Товщину плівок d вимірювали за допомогою інтерферометра Лінника МИИ-4 [7]. Товщина отриманих плівок складала 1.4–1.6мкм.

Вимірювання мікротвердості H проводили за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 з використанням індентора Віккерса - алмазної правильної чотирикутної піраміди з кутом при вершині 136^0. Оскільки халькогенідні плівки є м‘якими матеріалами, навантаження на індентор підбиралося так, щоб вплив жорсткої підкладки з кварцового скла був мінімальний. Виконання вказаних умов поряд з достатньою точністю вимірювань мікротвердості для всіх плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ було забезпечене використанням сили навантаження на індентор P=50мН. Числові значення мікротвердості *H* визначали за формулою [8]:

$$H = \frac{2P\sin\frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1{,}854\frac{P}{d^2}, \qquad (1)$$

де α=136^o, P – сила навантаження на індентор, *d* – діагональ відбитку.

Для дослідження фотоіндукованих змін мікротвердості плівки $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ опромінювали протягом 4год. лазером з довжиною хвилі 655нм і потужністю 50мВт із одночасним нанесенням відбитків у освітленій області плівки. Після припинення опромінювання плівки, відбитки продовжували наносити на поверхню плівки протягом 4год. Схему експерименту наведено в роботі [5]. Таким чином, була сформована матриця відбитків індентора Віккерса при неперервному опромінюванні. Діагональ такої матриці складала близько 300мкм, а загальна освітлена площа поверхні плівки мала діаметр близько 4мм. Час індентування (контакту індентора з плівкою) складав 10с. Для кожного відбитка записували час, який пройшов з моменту початку її освітлення (час експозиції). Для отримання наступного відбитку столик з плівкою зміщувався на 25мкм. При цьому сусідні відбитки однаково освітлювалися лазером і знаходилися на достатній відстані один від одного, щоб не перекриватися. При таких дослідженнях мікротвердості процес опромінювання плівки лазером не переривався між циклами «навантаження – розвантаження» при мікроіндентуванні зразка.

Результати та їх обговорення

На рис.2 наведено зміну числових значень мікротвердості плівок системи $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ протягом певного часу З рис.1 видно, що усереднене значення мікротвердості з часом не змінюється. Вказані результати були використані для розрахунку похибок вимірювань та середніх значень мікротвердості *H* плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$. Параметри часових змін мікротвердості наведено у таблиці. На рис.2 наведено графіки часової зміни мікротвердості аморфних плівок ($Ge_4As_4Se_{92}$, $Ge_9As_9Se_{82}$, $Ge_8As_{32}Se_{60}$, $Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, $Ge_{32}As_8Se_{60}$, $Ge_{40}Se_{60}$) під час та після їх опромінення лазерним променем. З представлених результатів видно, що при включенні лазера мікротвердість суттєво зменшується протягом перших 25-30хв. У залежності від хімічного складу пониження мікротвердості складає 10–27%. Збільшення часу опромінення понад 30хв. приводить до стабілізації мікротвердості до значень H_0^I. Абсолютні значення змін мікротвердості $\Delta H_1 = H_0 - H_0^I$ плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$, а також середня швидкість її зміни під час (V_1) і після опромінення (V_2) наведено у таблиці. Часові залежності мікротвердості досліджуваних плівок при опроміненні можуть бути проапроксимовані експоненційною залежністю виду:

$$H(t) = H_0^I + \Delta H_1 exp(-t/\tau_1), \qquad (2)$$

де H_0^I – числове значення мікротвердості при опроміненні (4год.), ΔH_1 - величина зміни мікротвердості під час опромінювання, τ_1 - час релаксації мікротвердості в результаті фотоіндукованих змін, t - час експозиції. Аналогічною залежністю було про-

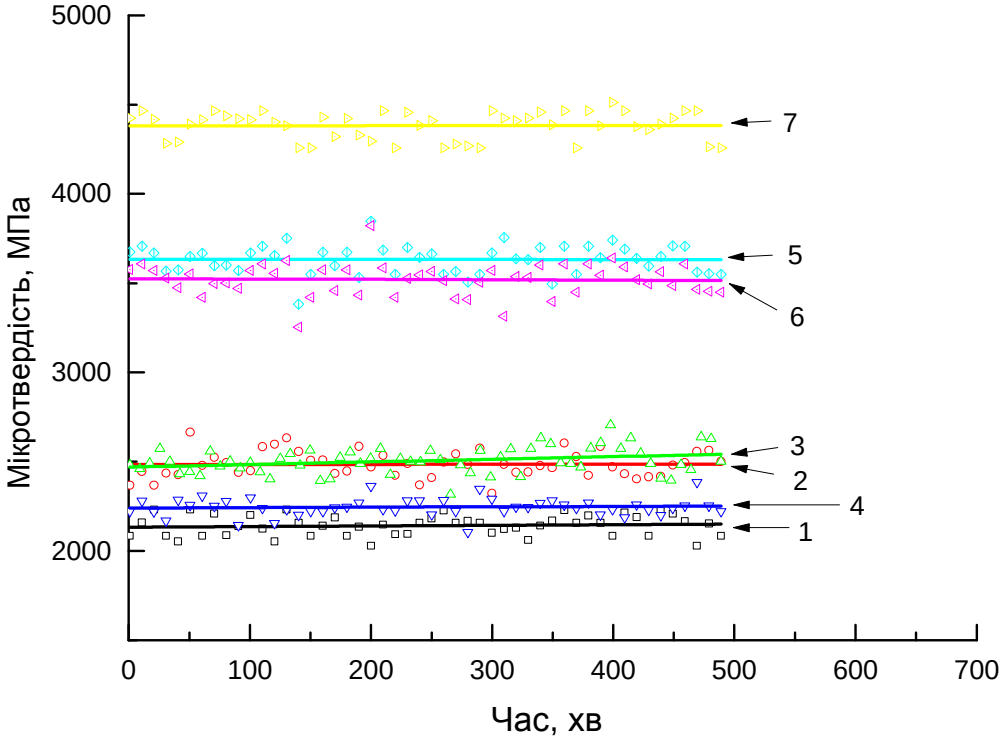


Рис. 1. Залежності мікротвердості стекол $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ від часу індентування без опромінення.1-$Ge_4As_4Se_{92}$, 2–$Ge_9As_9Se_{82}$, 3–$Ge_8As_{32}Se_{60}$, 4–$Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, 5–$Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, 6–$Ge_{32}As_8Se_{60}$, 7–$Ge_{40}Se_{60}$.

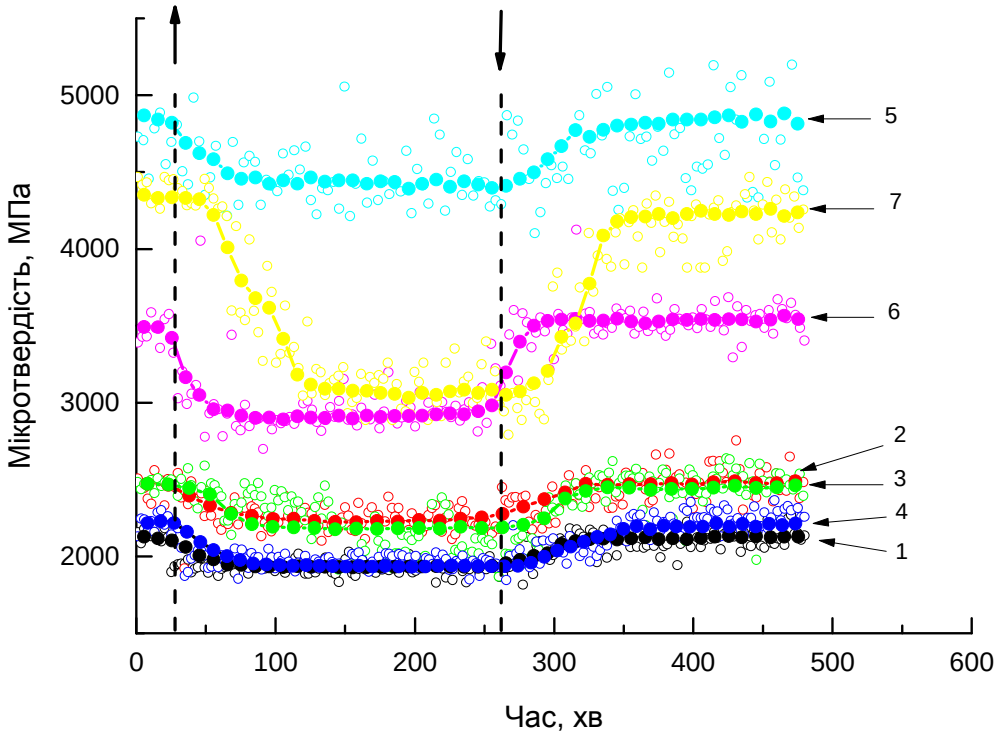


Рис. 2. Залежності мікротвердості плівок системи $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ від часу під час та після опромінення лазером (стрілка ↑ - момент включення лазера, стрілка ↓ - момент виключення лазера, • - результат апроксимації, ○ – експеримент). 1–$Ge_4As_4Se_{92}$, 2–$Ge_9As_9Se_{82}$, 3–$Ge_8As_{32}Se_{60}$, 4–$Ge_{16}As_{24}Se_{60}$, 5–$Ge_{24}As_{16}Se_{60}$, 6–$Ge_{32}As_8Se_{60}$, 7–$Ge_{40}Se_{60}$.

апроксимовано криву *H(t)* в інтервалі 0-30хв. після виключення лазера. В даному часовому проміжку проходить відновлення (зростання) твердості плівок і залежність *H(t)* описується рівнянням:

$$H(t) = H_0 - \Delta H_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \qquad (3)$$

де ΔH_2 - величина зміни мікротвердості після виключення лазера, H_0 - числове значення мікротвердості після опромінювання (через 4год.), τ_2 - час релаксації мікротвердості після опромінення.

Результати апроксимації залежностей *H(t)* для плівки $Ge_{40}Se_{60}$, наведені на рис.3. Аналогічна апроксимація була проведена для плівок інших складів. Параметри апроксимації наведені у таблиці.

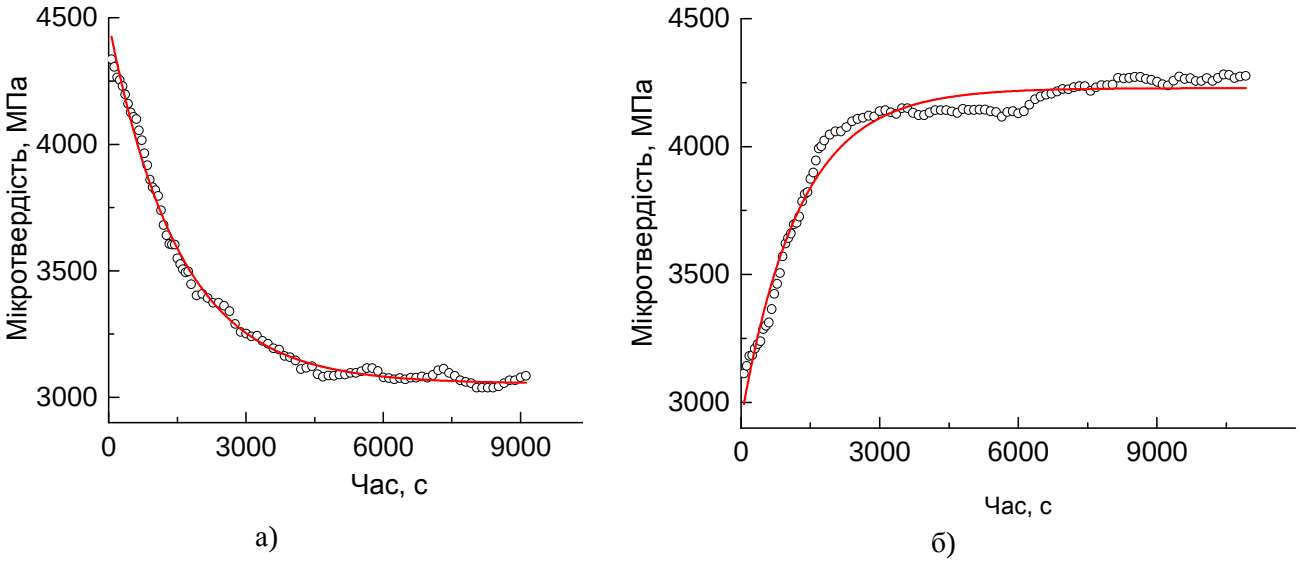


Рис.3. Релаксація мікротвердості плівки $Ge_{40}Se_{60}$ після включення (а) та після виключення (б) лазера: • - експеримент, суцільна лінія – результат апроксимації.

З рис.3 і таблиці видно, що максимальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігаються у складі $Ge_{40}Se_{60}$, а мінімальні – у $Ge_{24}As_{16}Se_{60}$. Приведені числові значення мікротвердості при включенні і виключенні опромінення добре корелюють з теоретично розрахованими $N_{0(вкл)}$ і $N_{0(викл)}$. При зростанні середнього координаційного числа Z в інтервалі 2.12–2.48 величина ΔH змінюється досить слабо. При подальшому зростанні Z величина ΔH зменшується і при Z=2.67 спостерігаються мінімальні фотоіндуковані зміни мікротвердості. При зростанні Z від 2.67 до 2.80 величина ΔH стрімко зростає приблизно у 7 разів. Наявність вказаних інтервалів величини фотоіндукованих змін мікротвердості плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ корелює з положенням областей стекол з різною структурною жорсткістю на діаграмі склоутворення в системі Ge-As-Se [9]. Оскільки точка Z=2.67 є точкою топологічного структурного 2d-3d переходу [10] можна стверджувати, що максимальні фотоіндуковані зміни механічних параметрів ХСН системи Ge-As-Se відбуваються у стеклах з тривимірною структурою. Дану особливість можна пояснити в рамках інтрамолекулярної структурної моделі фотоіндукованої пластичності халькогенідних стекол [11]. Можна допустити, що в структурі плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при Z > 2.67 під дією лазерного опромінення проходить розрив гомополярних зв′язків (As-As, Ge-Ge) і трансформація утворюваних ними об’ємних (3-вимірних) структурних одиниць у планарні плоско орієнтовані комплекси. В результаті таких процесів розмірність структури та її структурна жорсткість понижуються. Тому і мікротвердість максимально зменшується при опроміненні. Такий механізм трансформації високосиметричної молекули As_4S_4 (реальгар) в аналогічну молекулу планарного типу (орпімент) покладено в основу моделі фотоіндукованої пластичності в склі As_2S_3, запропонованої на осно-

Таблиця

Параметри фотоіндукованої зміни мікротвердості плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$

Склад	H_0, Па	ΔH, Па	v_1, Па/хв	v_2, Па/хв	τ_1, хв	τ_2, хв	H^I_0, Па
$Ge_4As_4Se_{92}$	2130±75	200	5,7	5	39	41	1927
$Ge_9As_9Se_{82}$	2460±90	250	8,4	5,2	32	48	2226
$Ge_8As_{32}Se_{60}$	2480±120	290	10,4	7,5	28	39	2170
$Ge_{16}As_{24}Se_{60}$	2250±80	275	6,4	4,1	43	67	1934
$Ge_{24}As_{16}Se_{60}$	3620±80	200	6,06	4,76	33	42	3320
$Ge_{32}As_8Se_{60}$	3530±100	580	27	17,3	21	17	2910
$Ge_{40}Se_{60}$	4380±110	1180	21,6	16,6	50	60	3059

ві КР-спектроскопічних досліджень указаного явища [11].

Зменшення відносних фотоіндукованих змін твердості при Z<2.67 може бути обумовлено низькою розмірністю структури вихідних плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ до опромінення.

Висновки

Під час опромінення аморфних плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ лазерним променем з довжиною хвилі з області їх власного поглинання відбувається експоненціальне зменшення їх мікротвердості. Максимальні фотоіндуковані зміни мікротвердості спостерігаються в плівці $Ge_{40}Se_{60}$, а мінімальні – в області топологічного структурного переходу при Z=2.67. Показано, що структурні фотоіндуковані зміни плівок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ можуть бути пояснені трансформацією структурних комплексів з пониженням їх розмірності в результаті розриву гомополярних зв′язків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Семак Д. Г. Фото- і термоструктурні перетворення халькогенідів. / Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.

2. Kolobok A. V. Photoinduced Phenomena in Amorphous Chalcogenides: From Phenomenology to Nanoscale / A. V. Kolobov, K. Tanaka, – San Diego: Academic Press, 2001. – 47 p.
3. Trunov M.L. Polarization-dependent photoplastic effect in $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glasses. // M.L. Trunov, V.S. Bilanich – Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – 2004. Vol. 6, No.1. – P.157-162.
4. Трунов М.Л. Гигантский фото-пластический эффект в стеклообразных полупроводниках, наблюдаемый в окрестности перколяционного перехода жесткости. / М.Л. Трунов, В.С. Биланич, Дуб С.Н., Р.С. Шмегера // Письма в ЖЭТФ. – 2005. т. 82, №8. – С. 562 – 566.
5. Кузьма, В. В. Фотоіндуковані зміни мікротвердості тонких плівок $Ge_{32}As_8Se_{60}$. / В. В. Кузьма, В.С. Біланич, В.Ю. Лоя, В.М. Різак // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. №35. – с.51 – 56.
6. Wang Y. Glass structure, rigidity transitions and the intermediate phase in the Ge-As-Se ternary, Europhys. / Y. Wang, P. Boolchand, M. Micoulaut // – Europhys. Lett. – 2000. – № 52. – P. 633 – 639.
7. Мешалкин А. Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4. / А.Ю. Мешалкин [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2012. – № 48(6). – С. 114–118.
8. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения: ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. – [Введ. 01.08.08.]. – Москва, 2008. – 21 с.
9. Micoulaut M. The Intermediate Phase in Ternary $Ge_xAs_xSe_{1-2x}$ Glasses. / M. Micoulaut, Tao Qu, D.G. Georgiev, P. Boolchand // Philos. Mag. – 2005. – № 85. – P 875 – 884.
10. Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. – 1989. – № 39. – P. 1270 – 1279.
11. Yannopoulos S. N. Intramolecular Structural Model for Photo-induced Plasticity in a Chalcogenide Glass. // Phys. Rev. B. – 2003. – № 68. – P. 064206:1 – 064206:7

Стаття надійшла до редакції 01.10.2014

V.V. Kuzma, V.S. Bilanych, K. Flachbart, F. Lofaj, K. Csach, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

PHOTOINDUCED CHANGES IN MICROHARDNES OF AMORPHOUS THIN FILMS OF THE Ge-As-Se SYSTEM

The results of experimental studies of the kinetics of photoinduced changes in microhardness of amorphous films $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ under the irradiation with a laser of 50 mW power and 655 nm wavelength are presented. It is shown that the intense (10-27%) photoinduced changes of hardness of the films are observed for 25-30 minutes exposure: when the irradiation is enabled the microhardness decreases exponentially, and when it's disabled - increases exponentially. The value of photoinduced changes of microhardness depends on the average coordination number Z and has maximum at Z = 2.8. Minimum of the photoinduced microhardness changes in the topological structural 2D-3D transition at Z = 2.67 was observed. Giant growth of photoinduced changes of microhardness at Z > 2.67 is explained within the intramolecular structural model of photoinduced plasticity in chalcogenide glasses.

Keywords: microhardness, photoinduced changes, thin film, chalcogenide glass, Ge-As-Se.

В.В. Кузьма, В.С. Биланич, K. Flachbart, F. Lofaj, K. Csach, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ge-As-Se

Приведены результаты исследований кинетики фотоиндуцированных изменений микротвердости аморфных пленок $Ge_xAs_ySe_{100-x-y}$ при облучении лазером мощностью 50 мВт с длиной волны 655нм. Показано, что интенсивные (10% - 27%) фотоиндуцированные изменения твёрдости плёнок наблюдаются в течение 25 - 30 мин. облучения: при включении облучения микротвердость экспоненциально уменьшается, а при выключении - экспоненциально увеличивается. Значение фотоиндуцированных изменений микротвердости зависит от среднего координационного числа Z и является максимальным при Z = 2.8. Минимальные фотоиндуцированные изменения микротвердости наблюдаются в области топологического структурного 2D-3D перехода при Z = 2.67. Гигантский рост фотоиндуцированных изменений микротвердости при Z>2.67 объяснено в рамках интрамолекулярной структурной модели фотоиндуцированной пластичности в халькогенидных стеклах.

Ключевые слова: микротвердость, фотоиндуцированные изменения, тонкие плёнки, халькогенидные стекла, Ge-As-Se.

УДК 538.9; 538.89; 538.956

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: sasha.shusta@gmail.com

ФАЗОВА *p,T*-ДІАГРАМА КРИСТАЛІВ $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$

Представлені результати діелектричних досліджень сегнетиелектричних кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ в температурному інтервалі 293-450 К на частоті 1 МГц при дії гідростатичних тисків до p=300МПа. Побудована фазова *p,T*–діаграма та проаналізовано її особливості. Встановлено, що відхилення фазової діаграми від лінійного закону, може бути пов'язано з впливом вільних носіїв заряду на температуру фазового переходу.

Ключові слова: сегнетиелектрики, гідростатичний тиск, фазові переходи, фазові діаграми

Вступ

Дослідження сегнетиелектричних фазових переходів в шаруватих кристалах $CuInP_2S_6$ при атмосферному тиску [1, 3, 4] показали, що сегнетиелектрична поляризація в даних кристалах виникає в результаті фазового переходу (ФП) першого роду типу "лад-безлад", перепендикулярно шарам і обумовлена антиколінеарними вкладами за рахунок впорядкування іонів міді і зміщення іонів індію. При атмосферному тиску температура фазового переходу в кристалах $CuInP_2S_6$ T_c=313 К. При кімнатній температурі кристали $CuInP_2S_6$ володіють нецентросиметричною структурою моноклінної сингонії (просторова група *Cc* з центрованими основами). Вище температури фазового переходу має місце центросиметрична просторова група *C2/c*. У обидвох випадках кристалографічна елементарна комірка містить чотири формульні одиниці (Z = 4). Кристалічна структура $CuInP_2S_6$ утворюється шарами $(SCu^{I}_{1/3}In^{III}_{1/3}(P_2)_{1/3}S)$, розділеними проміжками, і між ними діють сили Ван-дер-Ваальса [2].

Результати досліджень п'єзоелектричних і діелектричних властивостей шаруватих кристалів $CuInP_2S_6$ різного складу та стехіометрії вказують на суттєву зміну температури фазового переходу в них [6]. Так було встановлено, що найбільше значення температури фазового переходу T_c≈330 К спостерігалося у кристалах $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ збагачених індієм. Також відмічено, що в параелектричній фазі на діелектричні властивості сильно впливає висока електрична провідність спричинена іонами Cu.

З метою встановлення фазової *p,T*–діаграми кристалів $CuInP_2S_6$ збагачених іонами In в даній роботі проведені експериментальні дослідження впливу високого гідростатичного тиску на температурну поведінку діелектричних властивостей кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$.

Методика і техніка експерименту

Досліджувані кристали отримані методом Бріджмена, де $\delta = 0.1$ відповідає 10% сполуки In_2S_6, що додавалася в розплав при вирощуванні кристалів. Залежності $\varepsilon'(T)$ та $\varepsilon''(T)$ визначались із результатів вимірювань електроємності *C* та тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ кристалів, виміряних за допомогою моста змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц. Зразки знаходилися в камері високого гідростатичного тиску, в якій у якості робочої рідини був гас. Залежності $\varepsilon(T)$ та $tg\delta(T)$ при фіксованих тисках отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0.05–0.1 К/сек. Температура зразка контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К. В якості електричних контактів використовувалась срібна паста типу "Дегуса-200". Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1, представлені температурні залежності діелектричної проникності кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ при високих гідростатичних тисках. Як показали вимірювання при атмосферному тиску максимум діелектричної проникності, що відповідає температурі фазового переходу в досліджуваних кристалах спостерігається при температурі T_c≈331 К, що добре узгоджується із

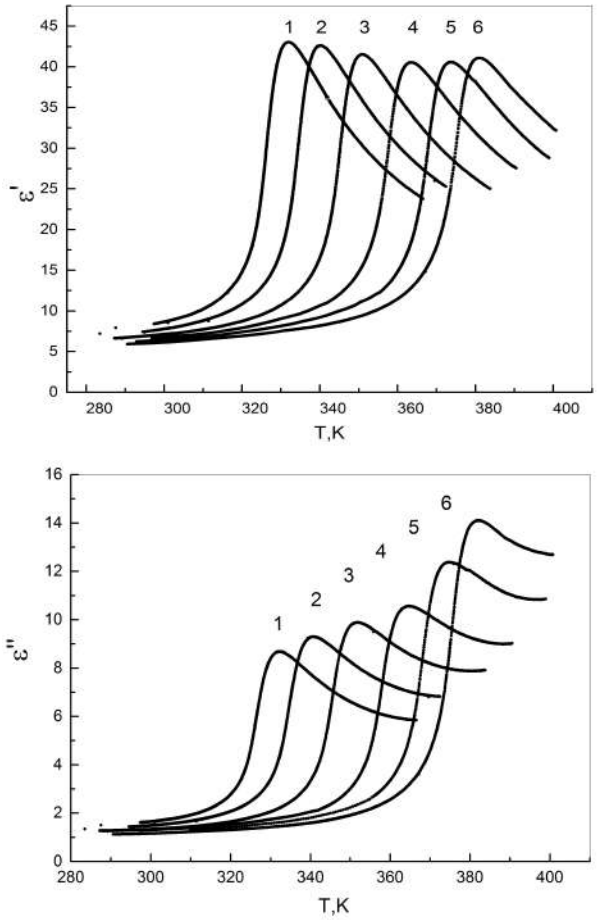


Рис. 1. Температурні залежності дійсної і уявної частини комплексної діелектричної проникності кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ при різних значеннях гідростатичного тиску p, МПа: 1-0,1; 2-50; 3-100; 4-180; 5-250; 6-p=300.

результатами роботи [5]. Поблизу ФП в інтервалі температур 320-370 К залежність $\varepsilon(T)$ можна описати законом Кюрі-Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C_{p,f}}{(T - T_{p,f})},$$

де C_p, C_f константи Кюрі-Вейсса, T_p, T_f температура Кюрі-Вейсса, відповідно в пара та сегнетиелектричній фазі. При атмосферному тиску ми отримали наступні значення параметрів: C_p=1670 К, T_p=295 К, C_f =159 К, T_f =331 К. Величина відношення C_p / C_f =10,5 і різниці $T_f - T_p$ =36 К вказує на першорідність характеру фазового переходу. Відношення $C_p / T_p \approx 5{,}7$ і $C_f / T_f \approx 0{,}48$ та значення констант Кюрі-Вейсса характерні для фазового переходу “лад-безлад”. Зростання гідростатичного тиску приводить до зсуву аномалій діелектричної проникності в область високих температур, що характерно для фазових переходів типу “лад-безлад”. Крім того, збільшення гідростатичного тиску приводить до зростання величини C_p / C_f з швидкістю 0.003 МПа$^{-1}$, $T_f - T_p$ з швидкістю 0,067 МПа$^{-1}$. Їхня барична поведінка свідчить про підсилення характерних рис фазового переходу першого роду при зростанні тиску. Барична поведінка величини константи Кюрі-Вейсса в досліджуваній області тисків добре описується лінійним законом $C_p(p) = 1662\,K + 2(K/MPa) * p$. Величина відношення C_p / T_p та C_f / T_f, також зростає при підвищені тиску із коефіцієнтом лінійного нахилу 0,004 МПа$^{-1}$ і 0,0002 МПа$^{-1}$, відповідно.

Відмітимо, що в області тисків p<120 МПа значення максимальної величини діелектричної проникності ε при ФП зменшується. В області вищих тисків максимум діелектричної проникності при ФП зростає. Максимум уявної частини діелектричної проникності цій області зростає швидше ніж при p<120 МПа. Дана поведінка згаданих діелектричних параметрів може бути пояснена високотемпературним зсувом ФП під дією гідростатичного тиску і переходом в область температур де суттєвим стає електрична провідність пов’язана з іонами Cu [5, 6].

Вплив високої провідності на сегнетоелектричні властивості давно знаходиться в полі зору дослідників фазових

переходів. Одним із перших звернув на це увагу Хелерс із співавторами [7]. Далі дані дослідження проведені Фрідкіним В.М. [8]. Вплив провідності на температуру ФП пояснюється макроскопічним та мікроскопічним підходом. З точки макроскопічної теорії вплив провідності на сегнетоелектричні властивості зводиться до екранування спонтанної поляризацій. Мікроскопічний аспект даної проблеми найбільш повно описаний в [8]. В рамках феноменологічної теорії Ландау-Гінзбурга врахування додаткової енергії $nE_g(P)$, де E_g-ширина забороненої зони, пов'язаної із появою нерівноважних носіїв заряду з концентрацією n у виразі для вільної енергії приводить до зсуву температури переходу на величину, $\Delta T_c = n\Delta E_g C / \pi P_s^2$, де ΔE_g зміна ширини забороненої зони при ФП, C-константа Кюрі-Вейсса. Так як скачок ширини забороненої зони при ФП в кристалах $CuInP_2S_6$ є від'ємним з величиною близькою до 0,06 еВ [11], то зростання концентрації повинно зміщувати температуру фазового переходу в сторону менших температур. Слід відмітити, що як макроскопічний так і мікроскопічний підхід приводять до одного результату – зменшення температури ФП при зростанні концентрації вільних носіїв заряду.

На рис. 2 представлена фазова p,T-діаграма кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$. Величина початкового коефіцієнту зсуву температури ФП визначеного із рис. 2 dT_c/dp =238 К/ГПа, що більше аналогічної величини dT_c/dp =210 К/ГПа для кристалів $CuInP_2S_6$ отриманої нами в роботі [9]. В області тисків p>120 МПа спостерігається відхилення від лінійного закону зростання температури ФП при зростанні тиску. Як слідує із результатів [6] та результатів даної роботи, в цій області може мати місце вплив іонної провідності на діелекричні параметри, зокрема на зростання максимального

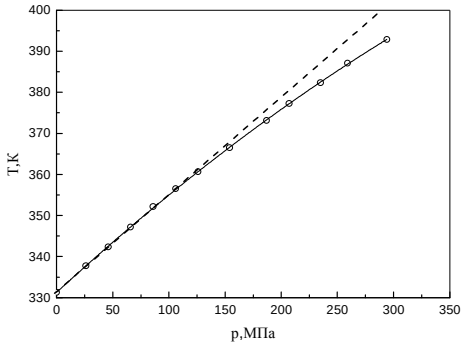


Рис. 2 Фазова p,T- діаграма кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$.

значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності при ФП. Отже, нелінійне відхилення температури ФП на фазовій p,T-діаграмі може бути пояснене зменшенням температури ФП при зростанні іонної провідності в області високих температур. Так при p=300 МПа таке відхилення складає 8 К.

Висновки

Наявність іонної провідності в області високих температур знижує температуру ФП і є основною причиною нелінійності фазової p,T-діаграми. Величина баричного коефіцієнта зсуву температури фазового переходу для кристалів $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ в початковій області фазової p,T-діаграми є на 28 К/ГПа більшою за аналогічну величину для стехеометричних кристалів $CuInP_2S_6$ і практично на порядок вищою від величини dT_c/dp відомих кристалів з ФП типу "лад-безлад"[10].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., and Cajipe V.B. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate $CuInP_2S_6$ // Chem. Mater. - 1994. - 6. - P. 1575-1580.
2. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered phase $CuInP_2S_6$ // Journal of Alloys and Compounds. - 1995. - 218. - P. 157-164.

3. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Fischer E. Copper ordering in lamellar $CuMP_2S_6$ (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase // Ferroelectrics. - 1996, Vol. 185. - P. 135-138.
4. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R. and Ravez J. Ferri-electric ordering in lamellar $CuInP_2S_6$ // Physical Review B. - 1997. - Vol. 56, No. 17. - P. 10860.
5. Andrius Dziaugys, Juras Banys and Yulian Vysochanskii. Broadband dielectric investigations of indium rich $CuInP_2S_6$ layered crystals //Z. Kristallogr. - 2011. - Vol. 226, №. 2. - P. 171-176.
6. A.Dziaugys, J.Banys, V. Samulionis and Yu. Vysochanskii. Investigation of $CuInP_2S_6$ family layered crystals for ultrasonic transducers // Applications of Ferroelectrics. ISAF 2009. 18th IEEE International Symposium. - 23-27 aug. - 2009. - P. 1-5.
7. HallersJ.J., Caspers W.T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature // Phys.St.Sol. - 1969. - V.36. №2. - P. 587-592.
8. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. – 464 с.
9. Optical and dielectric properties of $CuInP_2S_6$ layered crystals at high hydrostatic pressure / P.P. Guranich, A.G. Slivka, V.S. Shusta, O.O. Gomonnai, I.P. Prits. Journal of Physics: Conference Series 121, 2008. - P. 1-4. 022015
10. Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. - Ужгород: Гражда, 2009. – 403 с.
11. Disodering effect on optical absorption processes in $CuInP_2S_6$ layered ferrielectrics / Studenyk I.P., Mitrovcij V.V., Kovacs Gy.S. et.all. // Phys.stat.sol.(b). - 2003. - 236, №3. - P. 678-86.

Стаття надійшла до редакції 04.12.2013

O.V. Shusta, O.G. Slivka, V.S. Shusta
Department of Optics, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

PHASE *p,T*-DIAGRAM OF $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ CRYSTALS

The results of dielectric studies of ferroelectric CuIn1 + δP2S6 crystal are presented. The results were measured in the temperature range 293-450 K at a frequency of 1 MHz and under hydrostatic pressure up to *p*=300МПа. The *p,T* phase diagram was built and its peculiarities were defined. It was established that the deviation of the phase diagram of the linear law may be related with influence of free charge carriers at the phase transition temperature.

Keywords: ferrielectric, hydrostatic pressure, phase transitions, phase diagram.

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ФАЗОВАЯ *p, T*-ДИАГРАММА КРИСТАЛЛОВ $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$

Представлены результаты диэлектрических исследований сегнетиэлектричных кристаллов $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ в температурном интервале 293-450 К на частоте 1 МГц при действии гидростатических давлений до p = 300МПа. Построена фазовая *p,T*-диаграмма и проанализированы ее особенности. Установлено, что отклонение фазовой диаграммы от линейного закона, может быть связано с воздействием свободных носителей заряда на температуру фазового перехода.

Ключевые слова: сегнетиэлектрики, гидростатическое давление, фазовые переходы, фазовая диаграмма.

УДК 536.42; 537.226.4; 537.226.8

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: mihail-mayor@rambler.ru

ОСОБЛИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ПРИ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДІ В ШАРУВАТИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ $CuInP_2S(Se)_6$

Проведені дослідження особливостей сегнетоелектричного упорядкування в кристалах $CuInP_2Se_6$ діелектричними методами. Встановлено, що в околі фазового переходу значний вклад в діелектричний відгук має кластерну природу. Аналізується вплив розупорядкування, індукованого заміщенням в аніонній і катіонній підгратках, на дипольне упорядкування в досліджуваних кристалах.

Ключові слова: діелектрична проникність, сегнетоелектрики, фазовий перехід, діелектричний відгук, гістерезис, час релаксації.

Вступ

Дослідженню фазових переходів (ФП) діелектричними методами в шаруватих сегнетоелектриках $CuInP_2S(Se)_6$ присвячено в літературі кілька робіт [1, 2]. Діелектрична спектроскопія, виконана в широкому частотному інтервалі в кристалі $CuInP_2S_6$, виявила релаксаційну м'яку моду, яка лежить в МГц-вому частотному діапазоні відповідно до концепції ФП типу «порядок-безпорядок». Встановлено, що діелектрична релаксація з наближенням до ФП з боку параелектричної фази набуває полідисперсного характеру. Коефіцієнт розподілу часів релаксації α у формулі Коул-Коула поблизу температури фазового переходу T_c досягає значень ~0.20. Слід зазначити, що релаксаційний внесок у діелектричний відгук у точці ФП складає ~100 од. [1]. Дещо інша ситуація була виявлена в кристалі $CuInP_2Se_6$. Полідисперсний характер релаксації з α=0.14 має місце далеко від ФП – 20-25 К вище T_c. З наближенням до ФП α збільшується і досягає значення 0.40 при T_c [2]. При цьому слід зазначити, що діелектрична проникність в цьому кристалі в області ФП значно вища в порівнянні з $CuInP_2S_6$. У відібраних зразках ε' в максимумі досягає значень ~ 3000 од.

Структурні дослідження $CuInP_2S_6$ свідчать про те, що сегнетоелектричний параметр порядку в цих кристалах є результатом різниці в заселеності іонами міді станів з утворенням в елементарній комірці негативного і позитивного дипольних моментів [3]. Ці дослідження також стверджують, що певна частина іонів міді в температурному інтервалі ~16К нижче T_c залишається в центросиметричних положеннях. Виникає питання: таке співіснування фаз – це фундаментальна властивість, пов'язана з дипольним упорядкуванням у кристалах цього типу, чи воно зумовлене дефектами кристалічної гратки.

Як випливає з результатів структурних досліджень, потенціал для сегнетоактивних іонів міді при ФП, очевидно, має більш складну форму, ніж двохямний, зазвичай розглядуваний у випадку ФП типу порядок-безпорядок. Тому, через наявність складного рельєфу в динаміці сегнетоактивних іонів, слід чекати деяких особливостей в поведінці фізичних властивостей при ФП.

Нами в цій роботі зроблена спроба з'ясувати прояв цих особливостей шляхом дослідження діелектричних властивостей, беручи до уваги відомі в літературі результати.

Методика експерименту

У зв'язку з тим, що в процесі росту методом хімічних транспортних реакцій важко забезпечити умови стехіометричності для кристалів $CuInP_2S(Se)_6$ (навіть кристали з одної ростової ампули трохи

відрізняються за властивостями) [4], нами спеціально відбиралися зразки, що задовольняють наступним критеріям: низькі діелектричні втрати в параелектричній фазі, максимальні значення ε' в точці ФП, мінімальне розмиття діелектричної аномалії. Для порівняння наводяться результати, отримані для номінально чистих зразків (зразок типу 2).

Діелектричні вимірювання виконані з використанням LC-метра Е7-14 при частоті вимірювального поля 10 кГц. Зразки у формі тонких пластинок 20-50 мкм з нанесеними на великі площини (перпендикулярно полярному напрямку) електродами з срібної пасти поміщалися в кріостат. Температурні вимірювання виконані в квазістатичному режимі зі швидкістю зміни температури 0.2-0.3 К/хв.

Результати і їх обговорення

На рис. 1 наведені температурні залежності ε', ε'' і $1/(\varepsilon' - 28)$ для зразка $CuInP_2Se_6$, який демонструє дуже вузький діелектричний максимум при ФП з максимальними значеннями $\varepsilon' \sim 3000$ од. і низьким рівнем діелектричних втрат у параелектричній фазі (зразок типу 1). У параелектричній фазі температурна залежність ε' добре описується формулою Кюрі-Вейса при значенні ε_∞=28, що відповідає фононному вкладу і вкладу електронної поляризації. Це значення узгоджується з ε_∞, отриманим з підгонки частотних залежностей діелектричної проникності формулою Коула-Коула [2]. Привертає до себе увагу той факт, що незважаючи на те, що вимірювальна частота в експерименті 10 кГц знаходиться далеко за межами частотного інтервалу, в якому спостерігається фундаментальна діелектрична дисперсія, пов'язана з процесами упорядкування (10^8-10^{10} Гц), з наближенням до ФП з боку параелектричної фази спостерігається збільшення діелектричних втрат від температур $\sim T_c$ + 7 К. При цьому в такого типу зразках максимум ε'', як видно з рис. 1, має майже симетричну форму.

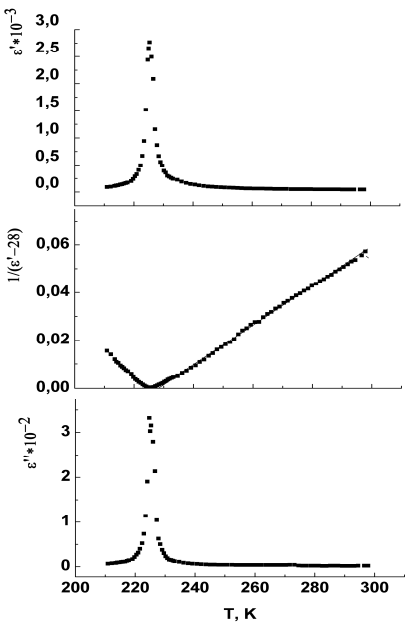


Рис. 1. Температурні залежності ε', $1/(\varepsilon' - 28)$ і ε'' для кристалу $CuInP_2Se_6$ на частоті вимірювального поля 10 кГц.

У зразках типу 2 поведінка ε' і ε'' з боку параелектричної фази якісно подібна, як в зразках типу 1, за винятком того факту, що ε' в максимумі досягає менших значень і сам максимум при вимірюванні в режимі охолодження більш розмитий.

Слід зазначити, що незважаючи на те, що ФП у $CuInP_2Se_6$ другого роду, температурні залежності ε' при зміні режиму вимірювання з охолодження на нагрів демонструють помітний гістерезис (рис. 2). Крива нагріву лежить нижче кривої охолодження і температура максимуму в режимі охолодження лежить нижче температури максимуму при режимі нагріву.

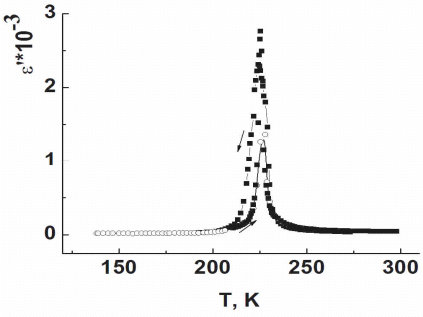


Рис. 2. Температурні залежності ε', для кристалу $CuInP_2Se_6$ на частоті 10МГц при нагріві і охолодженні.

Тобто, в околі ФП діелектричний відгук демонструє нерівноважну поведінку. Необхідно підкреслити, що гістерезис має місце в обох типах зразків, тільки в зразках типу 2 цей гістерезис за значеннями ε' більший, ніж у зразках типу 1. Зрозуміти природу цієї нерівноважності і механізми поляризації, що дають внесок у діелектричний відгук в околі ФП, ми спробували з використанням методики діелектричних вимірювань в постійному електричному полі.

Температурні залежності ε' і $1/(\varepsilon'\text{-}28)$ при різних зміщуючих електричних полях зображені на рис. 3. Зі збільшенням напруженості зміщуючого поля максимум $\varepsilon'(T)$ зменшується і зсувається вгору по температурі. Зсув температури максимуму, як видно з рис. 4а, добре описується степеневою залежністю від напруженості поля з показником 2/3, що характерно для сегнетоелектричних ФП другого роду.

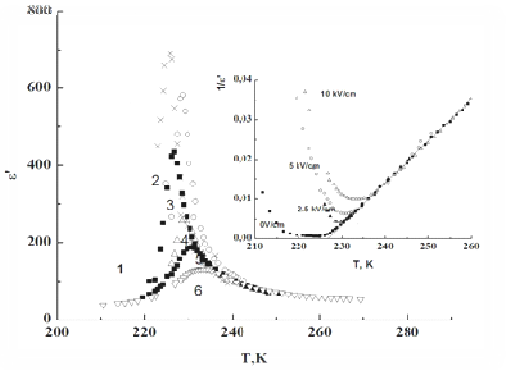


Рис. 3. Температурні залежності ε' $1/(\varepsilon' - 28)$ при різних напругах зміщуючого електричного поля в кристалі $CuInP_2Se_6$ (кВ/см): 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,5; 5 - 5,0; 6 – 10,0.

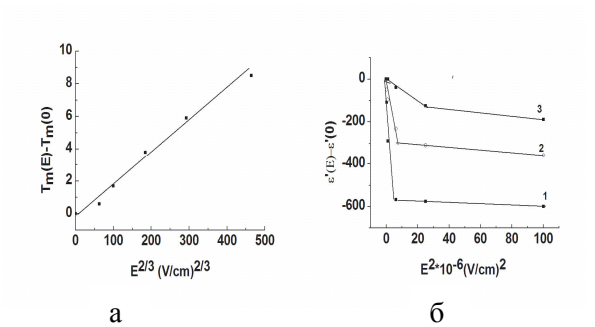


Рис. 4: а) залежність T_m-T_o ~$E^{2/3}$ для кристалу $CuInP_2Se_6$; б) залежність $\varepsilon'(E)$-$\varepsilon'(0)$ ~E^2 для кристалу $CuInP_2Se_6$ при різних температурах в околі T_c.

Для кристалів з центром симетрії в параелектричній фазі нелінійний діалектричний внесок у зміщуючому електричному полі повинен залежати від напруженості по квадратичному закону. Побудувавши залежності в координатах $\varepsilon'(E) - \varepsilon'(0)$ від E^2 при різних температурах (рис. 4б), можна відзначити наступні особливості. У температурному інтервалі $T_c < T < T_c + 3$ К $\Delta\varepsilon$ при невеликих полях спочатку різко зменшується, з подальшим виходом на квадратичну залежність при великих полях. Це, ймовірно, свідчить про те, що поряд з вкладом параелектричної матриці в безпосередній близькості до ФП (2-3 К) має місце додатковий діелектричний вклад, який легко пригнічується електричним полем. Нерівноважна поведінка діелектричної проникності в околі T_c, збільшення низькочастотних діелектричних втрат з наближенням до T_c з боку параелектричної фази і спостережувана діелектрична поведінка в зміщуючих електричних полях дозволяє припустити, що перехід у сегнетоелектричну фазу в досліджуваних кристалах відбувається шляхом утворення полярних кластерів, які вносять вклад у діелектричний відгук у безпосередній близькості до ФП. Екстраполяція залежності $\Delta\varepsilon(E^2)$ при температурі, відповідній максимуму $\varepsilon'(T)$ до нуля напруженості електричного поля дає значення ~550. Це значення можна віднести до кластерного вкладу. Зі збільшенням температури, як видно з рис. 4б, цей вклад в інтервалі 2,5-3,0 К зникає.

На користь припущення про утворення передперехідних кластерів може служити той факт, що починаючи від температур $T_c + 5$ К параметр розподілу часів релаксації α починає збільшуватися практично від нуля до 0.40 при T_c [2]. Це вказує на те, що діелектрична релаксація, починаючи від цих температур, стає полідисперсною завдяки посиленню кореляційного взаємодії в динаміці мобільних іонів.

Очевидно, в кристалах $CuInP_2S_6$ кластерний внесок у діелектричний відгук значно менший або повністю відсутній. Цей висновок напрошується з тих експери-

ментальних фактів, що температурний гістерезис діелектричної проникності пов'язаний тільки з першим родом ФП, значення ε' в максимумі при охолодженні і нагріванні, практично однакові, параметр розподілу часів релаксації збільшується від 0.12 до 0.2 при T_c [1].

Кластерний вклад у діелектричний відгук у $CuInP_2Se_6$ проявляється у досить вузькому температурному інтервалі 2-3 К вище T_c. У більш досконалих зразках (типу 1) цей внесок в даному температурному інтервалі стає домінуючим. Можна припускати, що в цих кристалах реалізується ситуація, подібна релаксорам. Зкорельована динаміка ансамблю диполів, який може розглядатися як флуктуація або доменна стінка, ймовірно, є причиною вкладу, який ми ідентифікували як кластерний. Додаток зовнішнього зміщуючого електричного поля змінює рівноважний розподіл диполів, при якому дипольні моменти прагнуть орієнтуватися уздовж поля, утворюючи ненульову макроскопічну поляризацію. У результаті цього кластерний вклад пригнічується. Як показують результати дослідження твердих розчинів на основі $CuInP_2Se_6$ [5], а також порівняння діелектричного поведінки в зразках типу 1 і типу 2, дефекти кристалічної гратки перешкоджають динамічним флуктуаціям ансамблю диполів, в результаті чого кластерний вклад пригнічується частково (як у випадку зразків типу 2) або повністю (як у випадку твердих розчинів) [5].

Спробуємо зрозуміти роль дефектів кристалічної гратки, аналізуючи діалектричну поведінку у твердих розчинах із заміщенням у катіонній або аніонної підгратках. Як відомо [5], заміщення в аніонній підгратці сірки на селен в $CuInP_2S_6$ і селену на сірку в $CuInP_2Se_6$ призводить до руйнування далекого сегнетоелектричного порядку і утворення на фазовій діаграмі в системі твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ при $0.05 < x < 0.75$ стану дипольного скла.

З іншого боку, часткове заміщення міді на срібло в обмеженому ряді твердих розчинів $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$ (максимальні значення x обмежуються 0.1) не призводять до суттєвого розмиття діелектричних аномалій. Більше того, максимум низькочастотної діелектричної проникності помітно збільшується у твердих розчинах (рис. 5) порівняно з вихідною сполукою.

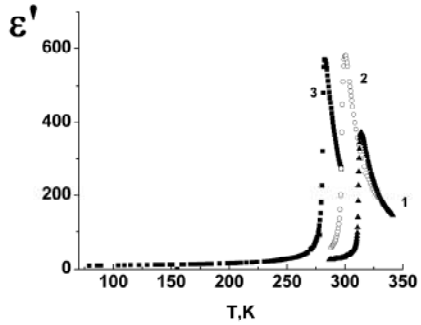


Рис. 5. Температурні залежності діелектричної проникливості в кристалах твердих розчинів $Cu_{1-x}Ag_xInP_2S_6$: 1 - x=0; 2 - x=0,05; 1-x=0,1.

Були отримані кристали твердих розчинів у системі $CuInP_2S_6$ - $In_{4/3}P_2S_6$.
Як показали фізико-хімічні дослідження, тверді розчини в цій системі обмежуються максимальним вмістом 10% - $In_{4/3}P_2S_6$. ФП в цих твердих розчинах, на відміну від твердих розчинів $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$, зсувається в область більш високих температур (рис. 6). Слід зазначити, що в параелектричній фазі зразки володіють досить високою іонною провідністю, що виражається в різкому збільшенні діелектричних втрат при високих температурах. З іншого боку, ФП, як і у випадку твердих розчинів зі сріблом, залишається досить чітким.

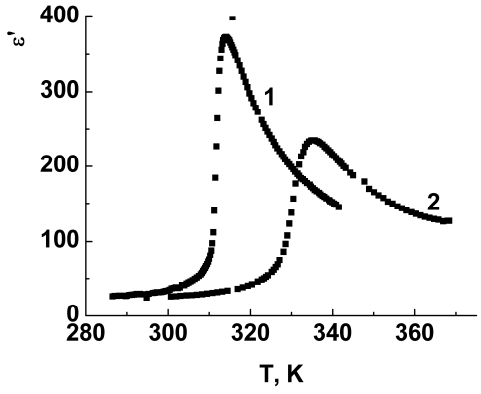


Рис. 6. Температурні залежності ε' для кристалів $CuInP_2S_6$: 1 - вирощеного із стехіометричної шахти, 2 – із шахти $CuInP_2S_6$ + 10% $In_{4/3}P_2S_6$.

Таким чином, можна з упевненістю сказати, що дефекти, індуковані заміщеннями у катіонній підгратці, не призводять до руйнування далекого сегнетоелектричного порядку, як це має місце у випадку твердих розчинів $CuInP_2(S_xSe_{1-x})_6$. З цього випливає, що динаміка сегнетоактивних іонів в основному визначається потенціальним рельєфом, створюваним аніонною підграткою.

Збільшення параметра розподілу часів релаксації α від 0 (монодисперсний режим) з пониженням температури від температур ~300 К [6] навіть у кристалах, в яких повністю відсутнє сегнетоелектричне впорядкування і які демонструють склоподібну релаксаційну поведінку, а також поведінка цього параметра в $CuInP_2S(Se)_6$ з домінуючим сегнетоелектричним упорядкуванням свідчать про те, що релаксаційні ефекти в останніх, пов'язані з сегнетоелектричним упорядкуванням, і склоподібна поведінка відбуваються практично незалежно. Відсутність впливу зовнішнього зміщуючого електричного поля на діелектричний вклад, пов'язаний з склоподібною поведінкою в твердому розчині $CuInP_2(Se_{0.05}S_{0.95})_6$, в якому обидва механізми поляризації чітко видно, є тому підтвердженням (рис. 7).

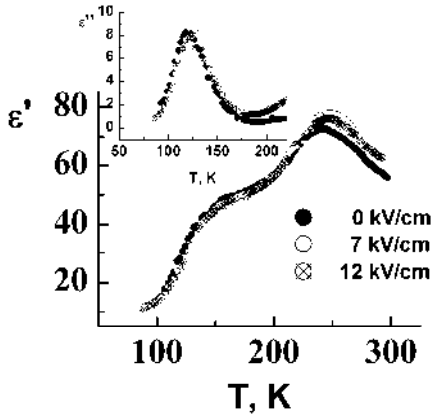


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності в кристалі $CuInP_2(Se_{0.05}S_{0.95})$ при різних напругах постійного електричного поля.

Коефіцієнт розподілу часів релаксації як у $CuInP_2Se_6$, так і $CuInP_2S_6$ починає збільшуватися від температур 10-20 К вище T_c. В обох сполуках α демонструє максимум при ФП з подальшим його збільшенням при зниженні температури в сегнетоелектричній фазі. При цьому час релаксації τ при ФП відчуває слабку аномалію, продовжуючи збільшуватись в сегнетоелектричній фазі. Це говорить про факт появи на тлі релаксаційного процесу, що розпочався в параелектричній фазі і який «виморожується» при низьких температурах, поблизу ФП в параелектричній фазі додаткової релаксаційної компоненти, пов'язаної з ФП. Тому, мабуть, необхідно говорити про два релаксаційні процеси. Далеко в параелектричній фазі діелектрична релаксація має майже монодисперсний характер. З пониженням температури вона монотонно набуває полідисперсного характеру. Збільшення часу релаксації з пониженням температури в сегнетоелектричній фазі, що супроводжується збільшенням коефіцієнта розподілу часів релаксації, свідчить про ефект виморожування релаксаційної динаміки, яка не пов'язана з сегнетоелектричним впорядкуванням. Очевидно цей релаксаційний процес слід пов'язати з динамікою окремих іонів в потенційному рельєфі, які мають складний характер. Цей релаксаційний механізм поляризації присутній у твердих розчинах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ з $0.05 < x < 0.75$, в яких полярна фаза відсутня зовсім і він пов'язується з склоподібною динамікою окремих іонів міді. Другий релаксаційний механізм поляризації пов'язаний з колективною динамікою сегнетоактивних іонів і відповідальний за сегнетоелектричне впорядкування.

Висновок

Виходячи з цих фактів, ми припускаємо, що як полідисперсна релаксація в параелектричній фазі, так і спостережувані «хвости» на аномаліях інших фізичних властивостей мають дефектну природу. Тобто, можна припустити, що дефекти кристалічної гратки при наявності багатоямного потенціалу, у якому рухаються мобільні сегнетоактивні іони міді, служать пастками. Захоплені в такі пастки іони міді утворюють статичні полярні області. Наявність цих неоднорідностей передбачає існування, так званого, універсального

діелектричного відгуку, характерного для розупорядкованих матеріалів, який відчуває ступеневу частотну залежність в дуже широкому частотному діапазоні, включаючи низькі радіочастоти [7]. Тому цілком імовірно, що спостережуваний «хвіст» діелектричних втрат вище T_c, при низьких частотах (далеко за межами діелектричної дисперсії, пов'язаної з сегнетоелектричним упорядкуванням) обумовлений проявом універсального діелектричного відгуку.

З аналізу експериментальних результатів можна зробити висновок, що поряд з сегнетоелектричним упорядкуванням в кристалах $CuInP_2S(Se)_6$, як наслідок структурного розу порядкування, з'являються стани, що демонструють релаксаційну динаміку, характерну для дипольних стекол.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Banys J., Macutkevic J., Samulionis V., Brilingas A. and Vysochanskii Yu. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in $CuInP_2S_6$ crystals // Phase Transitions. – 2004. – 77. – P. 345-358.
2. Macutkevic J., Vysochanskii Yu., Banys J. Broadband dielectric spectroscopy of $CuInP_2Se_6$ crystals // Phys. Status Solidi(a). – 2009. – V.206. – P. 167-172.
3. Maisonneuve V., Von Der Muhll R., Cajipe V.B., Simon A., Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar $CuInP_2S_6$ // Phys. Rev. B. – 1997. – 56. – P. 10860-10868.
4. Мотря С.Ф., Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов В., Балог Й.С., Товт В.В. Физико-химическое взаимодействие в системе $CuInP_2S_6$-$CuInP_2Se_6$ // Журнал неорганической химии. – 2004. –Т.49. – №3. – С. 533-536.
5. Maior M.M., Beley L.M., Gurzan M.I., Vysochanskii Yu.M. Peculiarities of the Dipole Ordering in $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ // Ferroelectrics. – 2007. – V. 349. – P. 71-81.
6. Banys J., Macutkevic J., Grigalaitis R., Vysochanskii Yu. Influence of small amount of $CuInP_2Se_6$ to conductivity of $CuInP_2S_6$ crystals // Solid State Ionics. – 2008. – V.79. – N.1-6. – P. 79-81.
7. Lunkenheimer P., Ritus A.I., Bobnar V., Pronin A.V., Volkov A.A. and Loidl L. Origin of apparent colossal dielectric constants // Phys. Rev.B. – 2002. – V.66. – P. 052105-052108.

Стаття надійшла до редакції 18.02.2014

M.M. Medulych, M.M. Mayor, A.A. Kohutych, S.F. Motrya
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

THE PECULIARITIES OF DIALECTRIC BEHAVIOR IN PHASE TRANSITION IN THE LAMELLAR $CuInP_2S(Se)_6$ FERROELECTRICS

The investigation of the peculiarities of ferroelectric ordering in $CuInP_2Se_6$ crystalls by dialectric methods has been carried out. It has been shown that in the vicinity of the phase transition, a dominant contribution to the dielectric response has a cluster nature. The influence of the disorder, inducted by a substitution in anion and cation sublattes on the dipole ordering in the crystalls studied is analized.

Keywords: permittivity, ferroelectrics, phase transition, dielectric response, hysteresis, relaxation time.

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ $CuInP_2S(Se)_6$

Проведены исследования особенностей сегнетоэлектрического упорядочения в кристаллах $CuInP_2Se_6$ диэлектрическими методами. Установлено, что в окрестности фазового перехода значительный вклад в диэлектрический отклик имеет кластерную природу. Анализируется влияние разупорядочения, индуцированного замещением в анионной и катионной подрешетках, на дипольное упорядочение в исследуемых кристаллах.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрики, фазовый переход, диэлектрический отклик, гистерезис, время релаксации.

УДК 546.196; 546.681

Т.О. Маник[1], О.М. Маник[2], В.Р. Білинський-Слотило[2]
[1]Буковинський державний фінансово-економічний університет,
вул. Штерна, 1, Чернівці, 58000
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012
e-mail: manykto@rambler.ru, manykto@ukr.net, slotulo@mail.ru

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ $FeSe_{1-x}Te_x$

Проведено дослідження особливостей хімічних зв'язків кристалів $FeSe_{1-x}Te_x$ $(0 \le x \le 1)$ за допомогою динамічної молекулярної моделі в якій: визначено силові постійні хімічних зв'язків досліджуваних матеріалів методами мікроскопічній теорії та теорії пружності, шляхом розв'язання обернених задач з використанням експериментальних значень найменших міжатомних відстаней та пружних модулів; обчислені характеристичні частоти коливань атомів окремих хімічних зв'язків методами теорії коливань в гармонічному та ангармонічному наближеннях з використанням експериментальних значень енергії дисоціації; враховано вплив прецесійно-обертального руху нееквівалентних гібридних орбіталей навколо їх рівноважних положень шляхом використання моделі жорсткого ротатора.

Ключові слова: хімічний зв'язок, характеристичні частоти, надпровідність.

Вступ

Сучасне матеріалознавство має багато спільного з фізикою і опирається на її досягнення. Однак, різниця між ними в тому, що фізика вивчає явища в існуючих матеріалах, а матеріалознавство ставить перед собою завдання отримати ці матеріали. Тому в даній роботі розглядаються ті фізичні явища, які використовуються матеріалознавством для створення нових матеріалів з екстремальними експлуатаційними властивостями. Насамперед, до них відносяться явища, пов'язані з фазовими перетвореннями. Розкриття природи та механізмів цих перетворень з позицій хімічного зв'язку, дозволяє збагатити знання фізичних процесів, що відбуваються в складних конденсованих системах.

Розв'язання цієї задачі передбачає узагальнення стандартних підходів коливного плавлення, методів розрахунку силових та енергетичних параметрів хімічного зв'язку на випадок ангармонічних коливань атомів вздовж хімічного зв'язку та прецесійно-обертальних рухів самих нееквівалентних орбіталей навколо своїх рівноважних положень. Саме такий підхід дозволяє прослідкувати динаміку формування хімічного зв'язку від рідкого стану до конденсованого з подальшим упорядкуванням кристалічної структури шляхом поліморфних перетворень.

Інтерес до твердих розчинів $FeSe_{1-x}Te_x$ $(0 \le x \le 1)$ зумовлений перш за все їх надпровідними властивостями. Отримання надпровідних матеріалів уможливлює реалізацію цілої низки проектів, пов'язаних із їх застосуванням в енергетиці (системи генерування, збереження і передачі енергії на відстань), на транспорті (потяги на магнітній подушці), в електроніці та обчислювальній техніці (надпровідні квантові інтерферометри й елементи пам'яті), у фізиці елементарних частинок (надпровідні прискорювачі), у гірничодобувній промисловості (магнітні сепаратори), а також в медицині (надпровідні томографи). Зокрема *FeSe* володіє найвищим значенням температури надпровідного переходу (T_c = 37 К) серед бінарних сполук [1], а *FeTe* характеризується низькою надпровідністю. Характерною особливістю твердих розчинів потрійних сполук на основі *Fe*, *Se*, *Te* є те, що вміст телуру покращує надпровідні властивості.

З підвищенням ступеня структурної досконалості виявляються нові властивості, що розширюють масштаби та специфіку використання, як окремих надпровідних

матеріалів *FeSe* і *FeTe*, так і складних сполук на їх основі. При цьому, для створення нових матеріалів із необхідними властивостями потрібна інформація про технологічні параметри з урахуванням природи хімічного зв'язку.

Тому, метою цієї роботи є проведення комплексних досліджень особливостей формування хімічного зв'язку селенідів та телуридів заліза, а також потрійних сполук на їх основі з врахуванням найменших міжатомних віддалей, експериментальних значень пружних модулів та ангармонічних поправок, для дослідження формування хімічного зв'язку в залежності від технологічних умов отримання досліджуваних матеріалів.

Кристалічна структура і модель хімічного зв'язку

Аналіз праць [2-7] показав, що при кімнатній температурі кристали $FeSe_{1-x}Te_x$ $(0 \le x \le 1)$ характеризуються тетрагональною кристалічною структурою з параметрами гратки та найменшими міжатомними віддалями, чисельні значення яких приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри кристалічної гратки кристалів $FeSe_{1-x}Te_x$

Матеріал	a, Å	c, Å	Найменші віддалі	
			r_1,Å	r_2,Å
$FeSe$	3.775	5.527	2.67	2.37
$FeSe_{0.75}Te_{0.25}$	3.787	5.649	2.67	2.41
$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	3.791	5.978	2.68	2.46
$FeSe_{0.25}Te_{0.75}$	3.813	6.150	2.69	2.51
$FeTe$	3.827	6.294	2.71	2.56

На основі представлених в табл. 1 даних побудовано відповідні молекулярні моделі. Кожна із структур в наближенні найближчих сусідів має п'ять нееквівалентних сімейств хімічних зв'язків. На рис. 1 зображено схему елементарної комірки $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ в якій атоми заліза займають місця у вузлах гратки, а також верхній та нижній гранях, а на двох взаємно протилежних гранях розташовуються по два атоми селену та телуру. Елементарні комірки інших досліджуваних сполук аналогічні з відповідним вмістом атомів селену та телуру відносно складу.

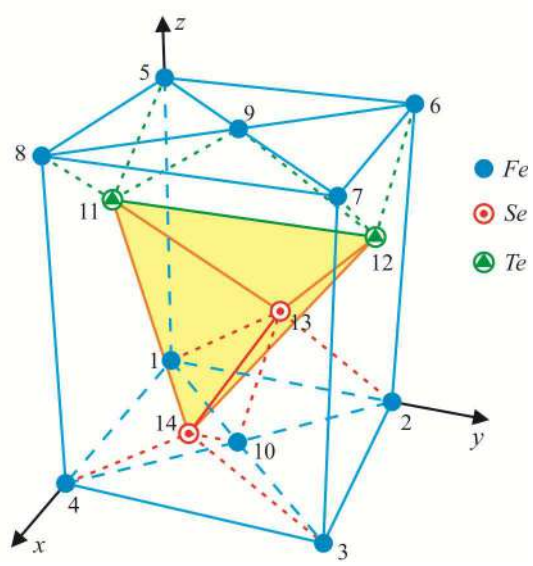


Рис. 1. Схема елементарної комірки $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$.

З допомогою порахованих координат атомів елементарних комірок проведено розрахунки просторових кутів між напрямками зв'язків досліджуваних матеріалів з яких випливає, що ми маємо п'ять нееквівалентних сімейств хімічних зв'язків з міжатомними відстанями, що в свою чергу проявляється як на їх фізичних властивостях, так і технологічних режимах.

Силові характеристики хімічного зв'язку

Як відомо, методи теорії пружності [8] та мікроскопічної теорії кристалічних ґраток [9] знаходять широке застосування в матеріалознавстві. Для вияснення суті технологічних процесів в досліджуваних матеріалах потрібно виявити механізми та закономірності формування структури фізичних властивостей отримуваної речовини. Все це вимагає поєднання методів теорії пружності та теорії гратки з подальшим створенням на їх основі відповідних математичних моделей досліджуваних систем [10].

Для розрахунку силових постійних хімічного зв'язку використано підхід, в якому встановлювався взаємозв'язок між теорією пружності та теорією гратки. При такому підході стан кристалу описується

векторним полем зміщень S (R, t), яке задає зміщення в момент часу t деякої точки, що має в рівновазі координату R. Цей опис застосовується тоді, коли зміщення сусідніх атомів майже рівні і представляються неперервним полем зміщень, що повільно змінюються. Деформація континууму описується в кожній точці симетричним тензором деформації:

$$\varepsilon_{mn} = \frac{1}{2}\left(S_{m/n} + S_{n/m}\right), \qquad (1)$$

де $S_{m/n}$ характеризує зміну вектора зміщення в компонентах x_n.

Співвідношення між напруженнями та деформаціями в наближенні закону Гука виражається тензором четвертого рангу:

$$\sigma_{ik} = \sum_{m,n} C_{ik,mn}\varepsilon_{mn} . \qquad (2)$$

Виразивши напруження через деформації, за умови рівності сили інерції та сил заданих напруженнями, отримуємо рівняння руху в теорії пружності:

$$\rho\,\ddot{S}_i = \sum_{m,n,k} C_{ik,mn} S_{m/nk} . \qquad (3)$$

Для розв'язання поставленої задачі співставлено рівняння руху в теорії пружності з рівнянням руху в теорії гратки, що записане у вигляді:

$$M\,\ddot{S}_i^m = -\sum_{n,k} \Phi_{ik}^{mn} S_k^n , \qquad (4)$$

де $\Phi_{ik}^{mn} = \left.\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^m\, \partial x_k^n}\right|_{R=R_0}$ – коефіцієнти розкладу потенціальної енергії Ф в ряд по зміщеннях S (коефіцієнти розкладу Φ_{ik}^{mn} – це сила, що діє на атом m в напрямку i, коли атом n зміщений на віддаль S в напрямку k, в той час як всі інші атоми перебувають у стані рівноваги $R=R_0$).

Вводячи густину $\rho = M/Vz$, де M – усереднена маса, а V_Z – об'єм елементарної комірки, маємо рівняння руху теорії гратки:

$$\rho\,\ddot{S}_i = \sum_{k,m,n} \tilde{C}_{ik,mn} S_{k/mn} , \qquad (5)$$

а співставлення цих рівнянь руху (3) та (5) дає можливість отримати формулу знаходження силових постійних:

$$\tilde{C}_{ik,mn} = -\frac{1}{2V_z}\sum_h \Phi_{ik}^h \left(\hat{A}h\right)_m \left(\hat{A}h\right)_n . \qquad (6)$$

При описі пружних властивостей виходили з наближення пружинного зв'язку між найближчими сусідами. Це означає, що коливання вздовж міжатомних хімічних зв'язків відбуваються незалежно і характеризуються своїм коефіцієнтом пружності $f^{(\ell)}$, де $1 \le \ell \le 5$. Тоді співвідношення (6) прийме вигляд:

$$\tilde{C}_{ik,mn} = -\frac{1}{2V_z}\sum_{h,\ell,h_k}{}^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)} (Ah_k)_m^{(\ell)} (Ah_k)_n^{(\ell)}, \qquad (7)$$

де ℓ – характеризує належність до певного типу нееквівалентних орбіталей, а h_k – перехід атомних зв'язків у рамках одного сімейства під дією елементів симетрії.

Величини $\Phi_{ik}^{(h)}$ виражаються через коефіцієнти пружності окремих хімічних зв'язків $f^{(\ell)}$ таким чином:

$$\left\| {}^{(\ell)}\Phi_{ik}^{(h)} \right\| = f^{(\ell)} \left\| {}^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)} \right\|, \qquad (8)$$

де ${}^{(\ell)}\alpha_{ik}^{(h)} = \cos\varphi_{\ell i}^h \cos\varphi_{\ell k}^h$ – це добутки направляючих косинусів ℓ-компонент хімічного зв'язку (нееквівалентних гібридних орбіталей) з осями координат x_i та x_k ($1 \le i,k \le 3$) атомів елементарної комірки.

За допомогою порахованих координат атомів елементарних комірок, направляючих косинусів та компонент між атомних віддалей встановлено взаємозв'язок між пружними модулями C_{ij} та пружними постійними $f^{(\ell)}$. Підставивши в отримані рівняння уточнені значення пружних модулів C_{ij} знайдено коефіцієнти пружності $f^{(\ell)}$, що відповідають нееквівалентним гібридним орбіталям, чисельні значення яких наведені в табл 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти пружності кристалів $FeSe_{1-x}Te_x$

Матеріал	$f^{(1)}$, Н/м	$f^{(2)}$, Н/м	$f^{(3)}$, Н/м	$f^{(4)}$, Н/м	$f^{(5)}$, Н/м
$FeSe$	-51.3	-548.8	-168	-57.1	43.3
$FeSe_{0.75}Te_{0.25}$	158	250.5	-356.2	-308.6	-92.9
$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	32.9	114.4	-374.1	-83	-234.5
$FeSe_{0.25}Te_{0.75}$	113.4	136.6	-317	-89.7	-283.8
$FeTe$	-44.7	-372.4	-92.6	-202	38.2

Їх аналіз показує, що на відміну від ідеальної структури, де силові постійні для всіх ℓ – однакові, в нашому випадку маємо «набір» чисельних значень $f^{(\ell)}$, що вказує на наявність тонкої структури плавлення і кристалізації цих речовин.

Розрахунок поправок до моделі

Розглянуто також модель ротатора (рис. 2), в якій при низьких температурах мають місце крутильні коливання, а з підвищенням температури амплітуда коливань зростає і стають можливими обертання, зумовлені прецесією розглядуваної нееквівалентної орбіталі навколо її рівноважного положення.

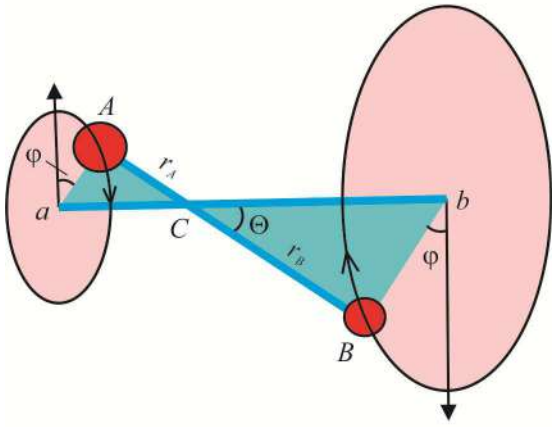


Рис. 2. Модель жорсткого ротатора.

Вказані ускладнення математичних моделей у даній роботі були враховані введенням ангармонійних поправок. Врахування збільшення моменту інерції коливного ротатора в порівнянні з неколивним (δ-доданок), а також видовження нееквівалентних орбіталей (γ-доданок) проводиться шляхом додавання до логарифму статистичної суми вказаних доданків, а саме

$$ln\, Z_\delta = \frac{\delta}{e^u - 1}, \quad \text{та} \quad ln\, Z_\gamma = \frac{8\gamma}{u}, \qquad (9)$$

де $u = \frac{h\nu}{kT}$, h – постійна Планка, k – постійна Больцмана, ν – частота коливань, T – температура, $\delta = 6\frac{B_c}{w_c}\left[\left(\frac{w_c\chi_c}{B_c}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right]$, B_c – коливна постійна, що виражається через момент інерції обчислений для випадку атомів, розміщених на рівноважних відстанях r_c, w_c – хвильове число коливань атомів вздовж хімічного зв'язку, χ_c – ангармонічна постійна, $\gamma = B_c / w_c$. При цьому, чисельні значення поправок до моделі жорсткого ротатора приведені в табл. 3.

Використовуючи отримані вирази, що містять ангармонічні поправки та розраховані поправки коливного ротатора χ_c, δ і γ отримано відповідні вирази для теплоємності, що дали можливість, шляхом розв'язання оберненої задачі, врахувати вплив вказаних ефектів на процес формування хімічних зв'язків досліджуваних матеріалів.

Таблиця 3

Поправки до моделі жорсткого ротатора кристалів $FeSe_{1-x}Te_x$

Поправка		*FeSe*	$FeSe_{0.75}Te_{0.25}$	$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	$FeSe_{0.25}Te_{0.75}$	*FeTe*
χ_{ci}	χ_{c1}	0.057	0.082	0.063	0.072	0.051
	χ_{c2}	0.055	0.075	0.061	0.057	0.048
	χ_{c3}	0.029	0.103	0.090	0.090	0.042
	χ_{c4}	0.031	0.029	0.092	0.098	0.024
	χ_{c5}	0.029	0.073	0.021	0.021	0.021
δ_i	δ_1	0.011	0.013	0.012	0.011	0.010
	δ_2	0.007	0.012	0.011	0.012	0.009
	δ_3	0.007	0.016	0.016	0.016	0.007
	δ_4	0.007	0.006	0.012	0.012	0.006
	δ_5	0.006	0.012	0.005	0.005	0.005
$\gamma_i \cdot 10^{-4}$	γ_1	0.680	0.560	0.678	0.532	0.619
	γ_2	0.290	0.529	0.625	0.725	0.582
	γ_3	0.523	0.751	0.856	0.849	0.338
	γ_4	0.489	0.296	0.425	0.390	0.536
	γ_5	0.380	0.528	0.389	0.390	0.463

Енергетичні параметри хімічного зв'язку

Задача знаходження характеристичних частот розв'язана методами теорії коливань в гармонічному та ангармонічному наближеннях. Це зумовило необхідність розгляду в матеріалознавстві ряду питань пов'язаних з фазовими переходами та поліморфними перетвореннями, які в свою чергу зумовлені руйнуванням старих і утворенням нових хімічних зв'язків; різними формами руху самих хімічних зв'язків у рідкому та конденсованому станах від гармонічних коливань вздовж хімічних зв'язків в конденсованих системах до коливально-прецесійно-обертальних видів руху при поліморфних перетвореннях та фазових переходах.

Кінетична та потенціальна енергії системи точок, що здійснюють гармонічні коливання біля положень рівноваги мають вид:

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i,j} T_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j, \qquad V = \frac{1}{2}\sum_{i,j} K_{ij}\dot{x}_i\dot{x}_j, \quad (10)$$

де T_{ij} – постійні, що залежать від мас частинок та геометрії рівноважної конфігурації, а K_{ij} – постійні потенціальної енергії, що характеризують силову структуру коливної системи.

Підставляючи вирази кінетичної та потенціальної енергій в рівняння Лагранжа та застосовуючи розв'язок коливного типу отримуємо рівняння повної енергії системи матеріальних точок

$$\sum_{j=1}^{n}\left(K_{ij} - T_{ij}\omega^2\right)x_j = 0. \qquad (11)$$

Умовою розв'язку цієї системи рівнянь є рівність нулю визначника:

$$\left|K_{ij} - T_{ij}\omega^2\right| = 0, \qquad (12)$$

що є шуканим рівнянням *n*-го степеня відносно ω^2 – вікове (секулярне) рівняння. Форма вікового рівняння незручна тим, що всі елементи визначника містять невідоме ω^2. Однак його можна привести до більш зручного виду, коли ω^2 буде входити лише в діагональні елементи визначника. Тому вводячи коефіцієнти $A_{\ell i}$ та $D_{\ell j}$, що відповідають умовам:

$$\sum_i A_{\ell i}T_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ при } \ell = j, \\ 0 \text{ при } \ell \neq j, \end{cases} \quad D_{\ell j} = \sum_i A_{\ell i}K_{ij}, \quad (13)$$

отримуємо перетворене вікове рівняння, умовою розв'язку якого є:

$$\left|D_{\ell j} - \delta_{ij}\omega^2\right| = 0. \qquad (14)$$

Таким чином, розрахунок характеристичних частот зводиться до знаходження коефіцієнтів взаємодії динамічної матриці $D_{\ell j}$. Для цього розраховані кінематичні $A_{\ell i}$ і динамічні K_{ij} коефіцієнти при різних значеннях індексів i, ℓ, j, розрахунок яких проводився за допомогою силових характеристик моделі хімічного зв'язку (коефіцієнтів пружності $f^{(\ell)}$). Підставляючи $A_{\ell i}$ та K_{ij} знайдено елементи динамічної матриці, а саме характеристичні частоти в кристалах $FeSe_{1-x}Te_x$ (табл. 4).

Використовуючи рівняння Ліндемана [11], яке зв'язує характеристичну частоту коливань кристала ν з температурою коливного плавлення $T_{кол}$, молярним об'ємом V_n, атомною масою M та постійною c

$$T_s = cMV^{\frac{2}{3}}\nu^2, \qquad (15)$$

знайдено характеристичні температури нееквівалентних хімічних зв'язків досліджуваних матеріалів (табл. 4).

Таблиця 4

Чисельні значення характеристичних частот та температур кристалів $FeSe_{1-x}Te_x$

Матеріал	ω_i, 10^{13} Гц					T_i, К				
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
$FeSe$	16.14	15.79	8.34	8.86	8.16	1348	1292	360	407	345
$FeSe_{0.75}Te_{0.25}$	19.66	16.63	13.44	9.84	9.56	1309	937	612	328	309
$FeSe_{0.5}Te_{0.5}$	15.19	13.44	11.77	12.04	7.06	1267	1049	756	894	274
$FeSe_{0.25}Te_{0.75}$	15.79	13.82	11.73	12.76	6.96	1227	940	677	801	238
$FeTe$	12.84	12.15	10.52	6.18	5.31	1187	1062	796	275	203

Отримані результати вказують на те, що причина анізотропних властивостей досліджуваних матеріалів криється у природі кристалу, а саме в анізотропії характеристичних частот окремих зв'язків, а поліморфні перетворення в кристалах твердих розчинів $FeSe_{1-x}Te_x$ відбуваються при вказаних вище значеннях температури, внаслідок чого виникають зміни хімічного зв'язку, кристалічної структури, а відповідно і фізичних властивостей досліджуваних матеріалів.

Висновки

Проведено розрахунки силових постійних, коефіцієнтів кінематичної взаємодії $A_{\ell i}$, постійних K_{ij} та характеристичних температур формування хімічних зв'язків. Викладений підхід дає можливість розв'язати ряд технологічних задач, пов'язаних з процесами плавлення та кристалізації досліджуваних матеріалів з позицій хімічного зв'язку.

Показано, що вибір температур відпалу дає можливість в широких межах керувати формуванням певних складових хімічного зв'язку для отримання монокристалів $FeSe_{1-x}Te_x$ з необхідними властивостями [12]. Так, якщо матеріал призначений для деталей напівпровідникової електроніки, то слід проводити відпал при температурах утворення другої та третьої складових хімічного зв'язку, а для підвищення механічної міцності – при температурах утворення четвертої та п'ятої складових. Отримані результати значно розширюють технологічні можливості мікро- і нанотехнологій при створенні різних напівпровідникових, надпровідних і магнітних матеріалів електронної техніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Margadonna S., Takabayashi Y., Ohishi Y., at all. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T_c=37 K) // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol.80. – 064506.
2. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Мисис, 2003. – 480 с.
3. Phelan D., Millican J.N., Thomas E.L., at all. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of $FeSe_{1-x}$ superconductors // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol.79. – 014519.
4. Hsu Fong-Chi, Luo Jiu-Yong, Yeh Kuo-Wei, at all. Superconductivity in the PbO-type structure alpha-FeSe // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2008. – Vol.105, No.38. – P. 14262–14264.
5. Yeh K.W., Hsu H.C., Huang T.W., at all. Superconducting $FeSe_{1-x}Te_x$ single crystals grown by optical zone-melting technique // Crystal Growth & Design. 2009. – Vol.9, No.11. – P. 4847–4851.
6. Subedi A., Zhang L., Singh D.J., Du M.-H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol.78. – 134514.
7. Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., at all. Substitution effects on FeSe superconductor // J. Phys. Soc. Jpn. – 2009. – Vol.78. – 074712.
8. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. – М.: Наука, 1965. – 386 с.
9. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М.-Л.: Гос.издат. физ.-мат. лит., 1963. – 312 с.
10. Маник О.М. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. – Чернівці: Прут, 1999. – 432 с.
11. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
12. Пат. 67792 Україна, МПК C30B 9/00, C30B 29/26, H01L 29/00, C30B 31/20. Процес отримання монокристалічних злитків FeSe, FeTe та твердих розчинів $FeSe_xTe_{1-x}$ / Ащеулов А.А., Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р., Савчук А.Й. – Опубл. 12.03.12. Бюл.№5.

Стаття надійшла до редакції 03.03.2014

T.O. Manyk[1], O.M. Manyk[2], V.R. Bilynskyj-Slotylo[2]
[1]Bukovyna State University of Finance and Economics, Shterna Str., 1, Chernivtsi, 58000
[2]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Kotsyubynskogo Str., 2, Chernivtsi, 58012

PECULIARITIES OF $FeSe_{1-x}Te_x$ CHEMICAL BONDS

The investigation of peculiarities of $FeSe_{1-x}Te_x$ ($0 \le x \le 1$) chemical bonds was conducted using the dynamic molecular model in which: the force constants of chemical bonds of studied materials were defined by the methods of microscopic theory and the theory of elasticity by inverse problem solving using the experimental values of smallest interatomic distances and elastic modules; characteristic frequencies of atomic vibrations of individual chemical bonds were calculated by the theory of vibrations in the harmonic and inharmonic approximation using the experimental values of the dissociation energy; the influence of precession and rotational motion of non-equivalent hybrid orbitals around their equilibrium positions was found by the rigid rotor model using.

Key words: chemical bond, characteristic frequencies, superconductivity.

Т.О. Маник[1], О.Н. Маник[2], В.Р. Билинский-Слотыло[2]
[1]Буковинский государственный финансово-экономический университет,
ул. Штерна, 1, Черновцы, 58000
[2]Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ $FeSe_{1-x}Te_x$

Проведено исследование особенностей химических связей кристаллов $FeSe_{1-x}Te_x$ ($0 \le x \le 1$) с помощью динамической молекулярной модели, в которой: определены силовые постоянные химических связей исследуемых материалов методами микроскопической теории и теории упругости путем решения обратных задач с использованием экспериментальных значений наименьших межатомных расстояний и упругих модулей; вычислены характеристические частоты колебаний атомов отдельных химических связей методами теории колебаний в гармоническом и ангармоническим приближениях с использованием экспериментальных значений энергии диссоциации; учтено влияние прецессионного-вращательного движения неэквивалентных гибридных орбиталей вокруг их равновесных положений путем использования модели жесткого ротатора.

Ключевые слова: химическая связь, характеристические частоты, сверхпроводимость.

УДК 538.911, 536.7
П.П.Гуранич[1], Р.Р.Росул[1], О.О.Гомоннай[1], О.Г.Сливка[1],
О.В.Гомоннай[2], І.Ю.Роман[2], П.Гуранич[1], Ж.М.Сарай[1]

[1]Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина 54
[2]Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська 21
e-mail: pguranich@gmail.com

ДОМЕННА СТРУКТУРА В КРИСТАЛАХ $TlInS_2$ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ

Досліджено доменну структуру в кристалах $TlInS_2$ в області існування фаз високого тиску при $p>$ 550 МПа. Сегнетоеластична доменна структура у фазах високого тиску спостерігається в площині шарів кристалу і проявляється у виді тканино-подібної структури. Вивчені особливості її поведінки при зміні тиску.

Ключові слова: сегнетоелектрики, сегнетоеластики, фазові переходи.

Вступ

Кристали $TlInS_2$ представляють собою сегнетоелектрики – напівпровідники з «квазідвомірною» структурою, в яких реалізується низка структурних фазових перетворень параелектрична – неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази [1-7]. Детальному дослідженню діелектричних властивостей кристалів $TlInS_2$ в околі структурних фазових переходів присвячено ряд робіт [4-9]. Фізичні властивості кристалів $TlInS_2$ при високих гідростатичних тисках в досліджувались в [9-11]. В роботі [11] у фазах високого тиску, що спостерігаються в даних кристалах виявлено структуру сегнетоеластичних доменів.

Дана робота присвячена вивченню поведінки сегнетоеластичних доменів в кристалах $TlInS_2$ у фазах високого тиску.

Методика і техніка експерименту

Досліджувались зразки монокристалічного $TlInS_2$, отримані з розплаву мотодом Бріджмена. Методика отримання та основні параметри кристалів були описані в роботі [3]. Для дослідження доменної структури використовувалися зразки розмірами 4×4×1 мм, що розміщувались в оптичну двохвіконну камеру високого тиску. Зображення доменної структури фіксувалось монохромною CCD камерою.

Дослідження проведені в діапазоні гідростатичних тисків до 750 МПа. Робочою рідиною камери служив бензин, величина тиску контролювалася з точністю 1 МПа. Вимірювання температури зразків здійснювалося мідь-константановою термопарою з точністю 0.1 К.

Результати та їх обговорення

Фазова p,T – діаграма кристалів $TlInS_2$ досліджена нами в роботі [11], приведена на рис.1. На цій діаграмі область вище лінії переходів $T_{i1}(p)$ відповідає парафазі. Область існування неспірозмірної структури обмежена лініями $T_{i1}(p)$ та $T_{c2}(p)$. Область нижче лінії переходів $T_{c2}(x)$ відповідає сегнетоелектричному стану. Суцільні лінії $T_1(p)$ та $T_2(p)$ на p,T - діаграмі відповідають переходам при T_1 та T_2 у фази високого тиску. Дані переходи проявляються як переходи першого роду із значним (температурним та баричним) гістерезисом, а фази високого тиску є сегнетоеластичними.

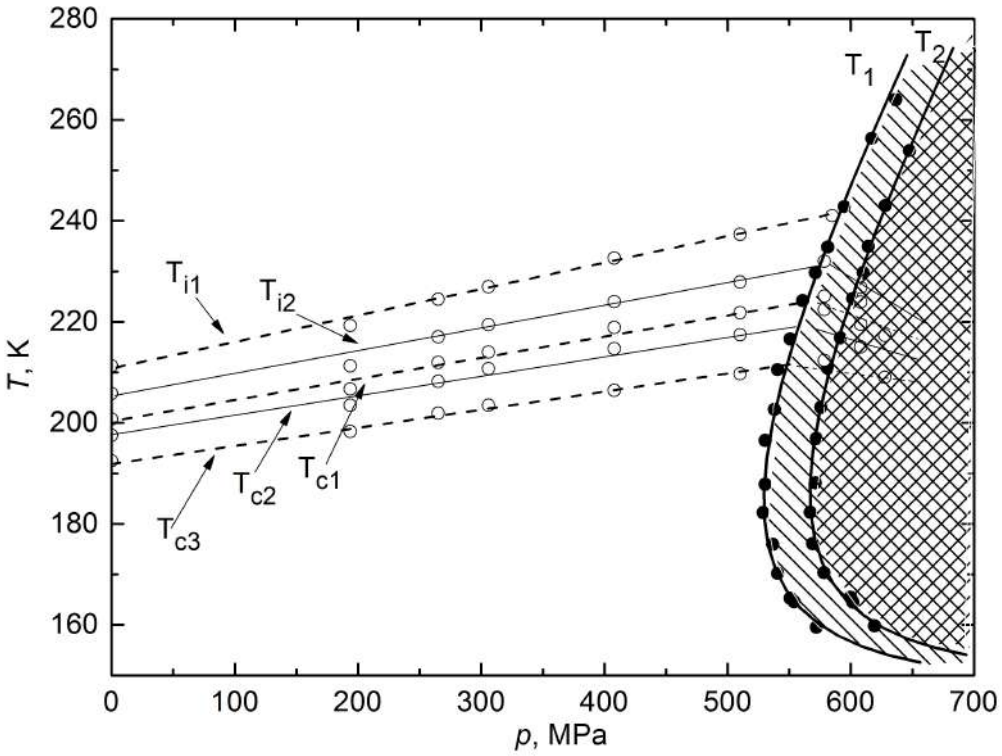


Рис. 1. Фазова p,T- діаграма кристала $TlInS_2$. (Заштриховані області – сегнетоеластичні фази).

На рис.2 приведено зображення монокристалу $TlInS_2$, в схрещених поляризаторах, при температурі та тисках, що відповідають різним фазам на фазовій *p,T* - діаграмі. Зображення (a) відповідає області сегнетоелектричної фази в якій спостерігається однорідна структура зразка. Зображення (b) відповідає області між лініями фазових переходів $T_1(p)$ та $T_2(p)$ (фаза з одинарною штриховкою див. рис. 1). Тут спостерігається розмита структура смуг, яка стає чіткою при подальшому зростанню тиску. На зображеннях (c) та (d) видно структуру паралельних смуг, яскравість яких змінюється при зміні орієнтації системи поляризатор – аналізатор (рис.3.), і яка є характерною для структури сегнетоеластичних доменів. Дослідження поведінки сегнетоеластичних доменів показали, що у фазі високого тиску може спостерігатися також система двох паралельних структур схрещених під кутом 90^0 (елементи такої структури проявляються на рис.2.d)).

Доменна структура в цій фазі, при віддалені від фазового переходу, змінюється слабо тобто є «замороженою».

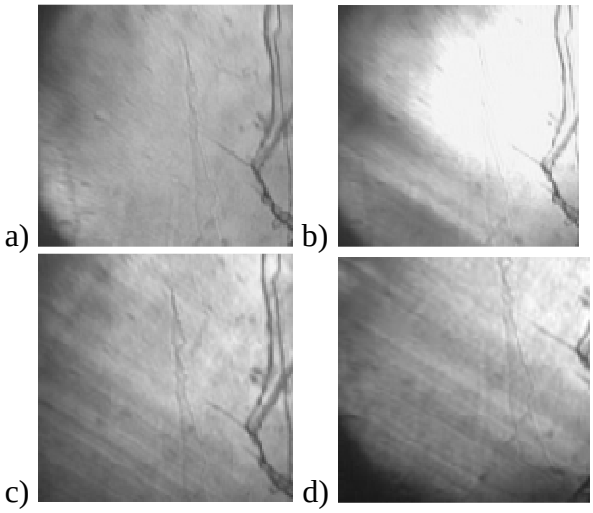


Рис. 2. Зображення монокристалу $TlInS_2$ в схрещених поляризаторах при температурі 190K і при різних значеннях гідростатичного тиску, МПа: a – 450; b - 530; c – 570; d - 590. (Масштаб рисунків по горизонталі – близько 1.5мм).

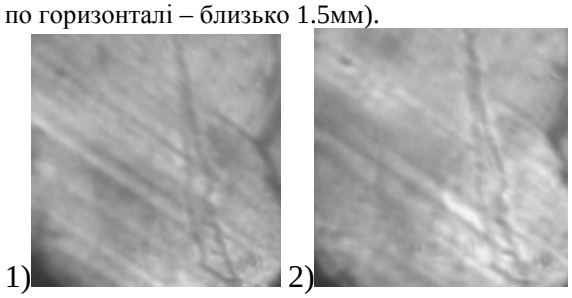


Рис. 3. Зображення монокристалу $TlInS_2$ в схрещених поляризаторах при температурі 200K та значенні гідростатичного тиску 600МПа при повороті аналізатора, град: 1–0; 2–15.

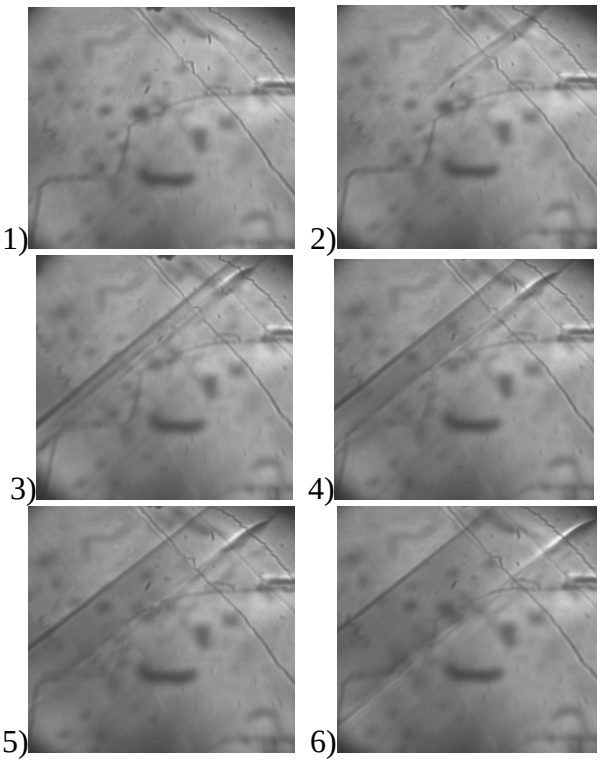


Рис. 4. Зображення монокристалу $TlInS_2$ (зразок 2) в схрещених поляризаторах при температурі 220K і при різних значеннях гідростатичного тиску, МПа: 1) – 565; 2) - 570; 3) -575; 4) – 580:5) – 585; 6) - 590. (Масштаб рисунків по горизонталі – 1,5мм).

В противагу цьому, дослідження виявили, що доменна структура у фазі між лініями $T_1(p)$ та $T_2(p)$ є набагато динамічною, тобто чутливою до режимів зміни температури та тиску, спостерігається також ефект запам'ятовування структури доменів фази високого тиску та інше. Так, наприклад, на рис.4. приведено серію зображень кристала $TlInS_2$ (зразок 2) в даній фазі при зростанні тиску. Тут спостерігається розростання доменних областей із збільшенням тиску.

Така поведінка доменної структури вказує на те, що, очевидно, фаза між лініями $T_1(p)$ та $T_2(p)$ є псевдоеластичною. Подібна ситуація спостерігалася в кристалах $Sr(Ca)TiO_3$ [12], в яких перехід в сегентоеластичну фазу відбувається через проміжкову - псевдоеластичну фазу.

Висновки

Досліджено доменну структуру в кристалах $TlInS_2$ в області існування фаз високого тиску на p,T –діаграмі стану. При зростання тиску вище 550 МПа, при переході у фази високого тиску, в площині шарів кристалу виявлено появу сегнетоеластичних доменів які проявляється у виді тканино-подібної структури. При цьому доменна структура в сегнетоеластичній фазі при більших тисках, змінюється слабо, тобто є «замороженою», а у проміжковій - сегнетоеластичній фазі спостерігаються численні динамічні ефекти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kashida S. and Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of $TlInS_2$.\\ J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – №11. – P.1027–1035.
2. Panich A.M.. Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors.\\ J. Phys.: Condens. Matter.- 2008.- 20 , 42pp.
3. Gomonnai A.V., Petryshynets I., Azhniuk Yu.M., Gomonnai O.O., Roman I.Yu., Turok I.I., Solomon A.M., Rosul R.R., Zahn D.R.T.. Growth and characterisation of sulphur-rich $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ single crystals.\\ Journal of Crystal Growth. Volume 367, 15 March 2013, P.35–41 .
4. Suleimanov R.A., Seidov M.Yu., Salaev F.M., Mikailov F.A.. Model of sequential structural phase transitions in $TlInS_2$ layered crystal.\\ Fiz. Tverd. Tela. – 1993.- 35, P.348–354.
5. Allakhverdiev K.R., Turetken N., Salaev F.M., Mikailov F.A.. Succession of the low temperature phase transitions in $TlInS_2$ crystals.\\ Solid State Commun.- 1995.-96, P.827–831.
6. Salaev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A. Dielectric properties and metastable states in ferroelectric $TlInS_2$ crystals.\\ Ferroelectrics.- 1992.- 131.- P.163-167.
7. Mikailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G.,.Seyidov M.Y, Senturk E., Currat R.. Dielectric susceptibility behaviour in the

incommensurate phase of $TlInS_2$.\\ Physica B.- 2003,- 334.- P.13–20.
8. Mikailov F.A., Basaran E. and Senturk E.. Improper and proper ferroelectric phase transitions in $TlInS_2$ layered crystal with incommensurate structure.\\ J. Phys.: Condens. Matter.- 2001, - 13.- P.727–733.
9. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Rigan M.Yu., Roman I.Yu., Slivka A.G.. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in ferroelectric $TlInS_2$.\\ High Press. Research.- 2008.-28.- P.615-619.
10. Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Optical properties of $TlInS_2$ layered crystal under pressure \\ High Pressure Research. – 2012. –V. 32. – No 1. – P.39-42.
11. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Ferroelasticity of $TlInS_2$ crystal\\ Solid State Communication .- April 2014.- 184.- P.21-24.
12. Harrison RJ, Redfern SAT, Street J.. The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of poly crystalline $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskite.\\. American Mineralogist,- 2003.- 88.- P.574–582.

Стаття надійшла до редакції 23.06.2014

P.P. Guranich[1], R.R. Rosul[1], O.O. Gomonnai[1], A.G. Slivka[1], A.V. Gomonnai[2], I.Yu. Roman[2], P.Huranych[1], Zh.M.Sarai[1].
[1]Department of Optics, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine;
[2]Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod, Ukraine;
e-mail: pguranich@gmail.com

DOMAIN STRUCTURE OF CRYSTALS $TlInS_2$ AT HIGH PRESSURE

Domain structure in crystals $TlInS_2$ in the region of high pressure phases at $p>$ 550 MPa are investigated. Ferroelastic domain structure in the high-pressure phases observed in the plane of the layers of the crystal and is manifested in the form of stripe-type structures. The features of this domain structure were studied.

Keywords: ferroelectrics, ferroelastics, phase transitions.

П.П.Гуранич[1], Р.Р.Росул[1], О.О.Гомоннай[1], О.Г.Сливка[1], О.В.Гомоннай[2], И.Ю.Роман[2], П.Гуранич[1], Ж.М.Сарай[1]
[1] Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина 54
[2] Институт электронной физики НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Университетская, 21
e-mail: pguranich@gmail.com

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА В КРИСТАЛЛАХ $TlInS_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Исследовано доменную структуру в кристаллах $TlInS_2$ в области существования фаз высокого давления при $p>$ 550 МПа. Сегнетоэластическая доменная структура в фазах высокого давления наблюдается в плоскости слоев кристалла и проявляется в виде ткане-образной структуры. Изучены особенности ее поведения при изменении давления.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, сегнетоэластики, фазовые переходы.

УДК 539.172.3

В.І. Жаба, О.М. Парлаг, Р.М. Плекан
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: viktorzh@meta.ua, v.par1@yandex.ua

ПЕРЕРІЗИ (γ,n)- РЕАКЦІЙ НА ІЗОТОПАХ СРІБЛА ^{107}Ag І ^{109}Ag

Проаналізовано експериментальні дані перерізів (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла. В TALYS-1.4 розраховані перерізи реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag і ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag в інтервалі енергій 9-25 МеВ з кроком 0,1 МеВ. Проведено порівняння отриманих результатів з експериментом.

Ключові слова: переріз, ізотоп, реакція, вихід, срібло.

Вступ

Основною особливістю в ефективних перерізах взаємодії гамма-квантів з ядрами є гігантський дипольний резонанс.

У роботах [1-6] приведені результати тільки по вивченню перерізу реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag і ^{107}Ag(γ,γ')^{107m}Ag та перерізу (γ,n)- реакції на природній суміші ізотопів срібла. У роботі [5] приведені графіки енергетичної залежності ефективного перерізу (γ,n)- реакції на природній суміші ізотопів срібла, оцінені інтегральні перерізи. Отримані результати роботи [5] проведені на пучках квазімонохроматичних γ- квантів. Згідно графіків максимальне значення перерізу (γ,n)- реакції на ізотопі ^{107}Ag при енергії 17 МеВ досягає значення 160 мбн., а для природної суміші ізотопів срібла при енергії 16 МеВ значення перерізу досягає 200 мбн.

Згідно [7, 8] максимум перерізу (γ,n)-реакції для природної суміші ізотопів срібла при енергії 15,9 МеВ досягає значення 198 мбн.

У роботі [9] приведені результати отриманих перерізів реакції ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag і ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag з використанням збагачених зразків ^{107}Ag(99,3%) та ^{109}Ag(99,7%). Робота проводиться активаційною методикою, яка включає в себе опромінення зразка і вимір γ- спектрів наведеної активності. Аналіз γ- спектрів наведеної активності дозволяє отримати інформацію про кількість радіоактивних ізотопів, що утворились в процесі опромінення, та їх парціальну активність. Опромінення зразків гальмівними γ- квантами дає можливість виміряти вихід реакції $Y(E_{\gamma max})$, який пов'язаний з її ефективним перерізом $\sigma(E_\gamma)$:

$$Y(E_{\gamma\max}) = \eta\alpha(E_{\gamma\max}) \int_{E_n}^{E_{\gamma\max}} W(E_{\gamma\max}, E_\gamma)\sigma(E_\gamma)dE_\gamma \cdot$$

Методика вимірювань і обробка результатів

Експериментальні виміри проводились на експериментальній установці на базі бетатрона з системою дозиметрії гальмівного випромінювання та Ge(Li)-спектрометра γ- випромінювання. Для перевірки правильності методики вимірів та розрахунків проводився вимір кривої виходу реакції ^{63}Cu(γ,n)^{62}Cu. Розрахований на основі цих вимірів переріз добре узгоджується з результатами опублікованих робіт [1-7]. Час опромінення зразка - 5÷10 хв. в інтервалі енергій 11÷24 МеВ. Після опромінення зразки переносилися на γ- спектрометр для виміру наведеної активності. Час охолодження зразків - 1÷60 хв. Вимір наведеної активності - 5÷30 хв. По даним вимірів наведеної активності будуються ділянки апаратурного спектру, які використовуються для знаходження площі під фотопіками γ-квантів від ізотопів срібла з енергіями 0,511 і 0,618 МеВ (від зразка ^{107}Ag) та 0,43; 0,511; 0,618 і 0,632 МеВ (від зразка ^{109}Ag).

Вихід реакції розраховується за формулою:

$$Y(E_m) = \frac{S(E_m)\lambda}{\varepsilon\eta I(E_m,t)(1-e^{-\lambda t_{op}})e^{-\lambda t_{oh}}(1-e^{-\lambda t_v})},$$

де λ – стала розпаду ядер, $S(E_m)$ – площа під фотопіком у апаратурному спектрі γ-випромінювання досліджуваного ізотопу після опромінення зразка при енергії E_m, ε – ефективність реєстрації γ- випромінювання, η – коефіцієнт, що враховує квантовий вихід лінії, яка використана для виміру та коефіцієнт внутрішньої конверсії, $I(E_m,t)$ – доза гальмівного випромінювання в одиницях струму товстостінної іонізаційної камери, t_{op}, t_{oh}, t_v - час опромінення, час охолодження, час виміру наведеної активності зразка.

Звично виміри проводяться з кроком 1 МеВ. У зв'язку з тим, що інтенсивність гальмівного випромінювання не залишалась стабільною під час опромінення зразків, вимір дози з допомогою абсолютної іонізаційної камери проводиться приладом, до вимірювальної ємності якого підключають резистори. Їх величина підбирається таким чином, щоб напруга на виході зростала не лінійно, а по експоненті з показником рівним сталій розпаду досліджуваного ізотопу. Це дає можливість автоматично врахувати коливання інтенсивності γ- випромінювання бетатрона під час опромінення зразків.

З отриманих кривих виходів реакцій можна розрахувати диференціальний переріз методом Пенфольда-Лейса (метод оберненої матриці).

Експериментальні дані [9, 10] для залежності диференціального перерізу від енергії для реакції ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag приведено на рис. 1. Як видно з рисунка, дані добре узгоджуються між собою. Залежність диференціального перерізу від енергії для реакції ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag наведено в [9], але його можна оцінити по формулі

$$\sigma_{109} = \frac{1}{0,00448}\left(0,0093\sigma_{nat} - 0,0048\sigma_{107}\right),$$

де σ_{nat}, σ_{107}, σ_{109} – перерізи реакції на природному сріблі Ag, на ізотопі ^{107}Ag і на ізотопі ^{109}Ag.

Характеристики (γ,n)- реакцій та їх продуктів [11] на ізотопах срібла ^{107}Ag і ^{109}Ag приведено в таблиці 1 і 2.

Таблиця 1

Характеристики (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла

Ізотоп	Розповсюдженість, %	Реакція	Продукти реакцій	Пороги реакцій, МеВ
^{107}Ag	51,839%	(γ,n)	^{106}Ag	9,5
^{109}Ag	48,161%	(γ,n)	^{108}Ag	9,2

Таблиця 2

Характеристики продуктів (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла (експеримент)

Ізотоп	N	JP	Bn, МеВ	Період напівроспаду $T_{1/2}$	Моди розпаду
^{106}Ag	59	1+	7,9	23,96 хв.	e 99,50% β- <1%
^{108}Ag	61	1+	7,3	2,37 хв.	e 91,30% IT 8,70%

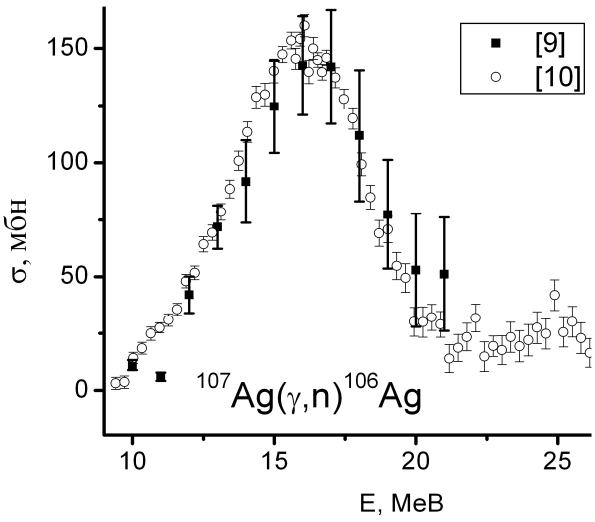


Рис. 1. Залежність диференціального перерізу від енергії для реакції ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag (експеримент).

Результати розрахунків і висновки

По програмі TALYS-1.4 [12] проведено розрахунки диференціальних перерізів реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag, ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag, ^{107}Ag(γ,n)^{106m}Ag і ^{109}Ag(γ,n)^{108m}Ag в інтервалі енергій 9-25 МеВ з кроком 0,1 МеВ. Звернуто особливу увагу на перерізи

реакцій, у результаті яких утворюються ізомери ^{106m}Ag і ^{108m}Ag. Для моделі №2 густини рівнів нукліда (модель Фермігазу) максимуми повного перерізу реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag і ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag становлять 151,218 мбн. і 238,739 мбн. при енергії 15,9 МеВ і 16,0 МеВ, відповідно. Характеристики продуктів (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла ^{107}Ag і ^{109}Ag вказано в таблиці 3, де total - повний переріз реакції. Розраховані перерізи (γ,n)- реакцій приведено на рис. 2-4.

Таблиця 3

Характеристики продуктів (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла (TALYS-1.4)

Ізотоп	Період напіврозпаду $T_{1/2}$, сек.	Емакс, МеВ	σмакс, мбн
Реакція ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag			
^{106}Ag	1,44E+03	15,9	140,768
^{106m}Ag	7,15E+05	16,9	11,2507
^{106}Ag (total)		15,9	151,218
Реакція ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag			
^{108}Ag	1,42E+02	15,9	229,226
^{108m}Ag	1,32E+10	16,6	10,2019
^{108}Ag (total)		16,0	238,739

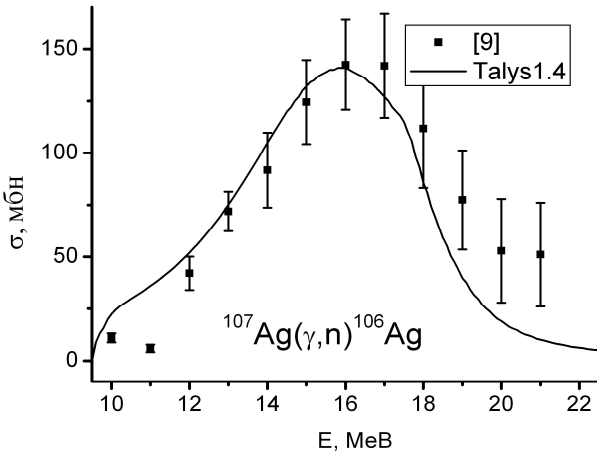


Рис. 2. Залежність диференціального перерізу від енергії для реакції ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag (експеримент і TALYS-1.4).

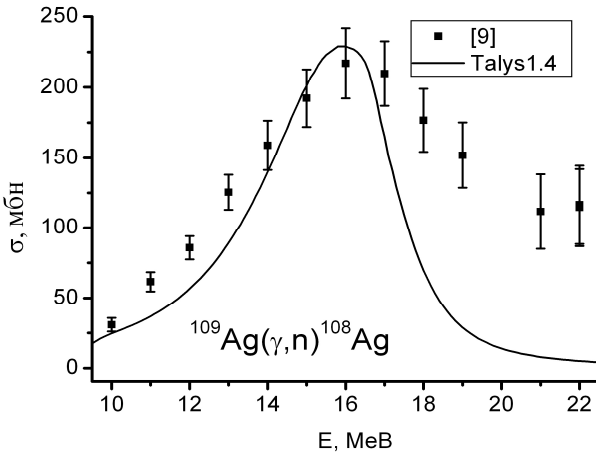


Рис. 3. Залежність диференціального перерізу від енергії для реакції ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag (експеримент і TALYS-1.4).

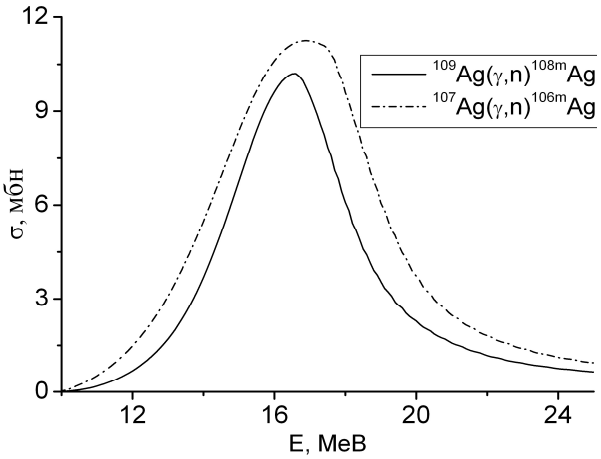


Рис. 4. Залежність перерізу від енергії для реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106m}Ag і ^{109}Ag(γ,n)^{108m}Ag (TALYS-1.4).

Висновки

В пакеті TALYS-1.4 розраховано перерізи (γ,n)- реакцій на ізотопах срібла ^{107}Ag і ^{109}Ag в енергетичному інтервалі 9-25 МеВ. Переріз реакції ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag добре узгоджується в інтервалі енергій 12-18 МеВ. Експериментальні і теоретичні дані перерізу реакції ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag співпадають у максимумі. Доцільними є проведення експериментального дослідження слабо вивченої реакції ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag з кроком менше 1 МеВ і розрахунок перерізу для п'яти моделей густини рівнів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Абрамс Пелекис. Возбуждение изомерных состояний ядер гамма-лучами // Известия АН Латвийской ССР. – 1968. – №1. – С.19-27.

2. Boivin M. Photoactivation nuclear de ^{78}Se, ^{107}Ag, ^{109}Ag, ^{111}Cd, ^{115}In et ^{199}Hg // Nucl. Phys. A – 1959. – Vol. 137. – P. 520-530.

3. Богданкевич О.В. Неупругое рассеяние γ-квантов на ядрах ^{107}Ag // ЖЭТФ. - 1963. – Т. 45, вып. 4 (10). – С. 883.
4. Mutsuro N., Ohnuki Y., Sato K. et all. Photoneutron Cross Sections for Ag^{107}, Mo^{92} and Zr^{90} // J. Phys. Soc. Jpn., 1959. – Vol. 14. – P. 1649-1653.
5. Samuel S. Dietrich, Barry L. Berman. Atlas of photoneutron cross sections obtained with monoenergetic photons // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1988. – Vol. 38, Is. 2. - P. 199-338.
6. Гангрский Ю.П., Мазур В.М. Рассеяние γ-квантов ядрами и возбуждение изомерных состояний // ФЭЧАЯ. – 2002. – Т. 33, вып.1. – С. 159-200.
7. Varlamov A.V., Varlamov V.V., Rudenko D.S., Stepanov M.E. Atlas of Giant Dipole Resonances. Parameters and Graphs of Photonuclear Reaction Cross Sections. INDC(NDS)-394, IAEA NDS, Vienna, Austria, 1999.
8. Lepretre A., Beil H., Bergere R. et all. A study of the giant dipole resonance of vibrational nuclei in the A=103-133 mass region // Nucl. Phys. A. – 1974. – Vol. 219. – P. 39.
9. Бохінюк В.С., Осипенко А.П., Парлаг О.М. та ін. Дослідження ефективних перерізів реакцій ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag, ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика. - 2002. – Випуск 11. – С. 56-60.
10. Berman B.L., Bramblett R.L., Caldwell J.T. et all. Photoneutron Cross Sections for As^{75}, Ag^{107}, and Cs^{133} // Phys.Rev. – 1969. – Vol. 177. – P. 1745-1754.
11. Варламов В.В., Ишханов Б.С., Комаров С.Ю. Атомные ядра. Основные характеристики: учебное пособие. – М.: Университетская книга, 2010. – 334 с.
12. TALYS: Home: [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: http://www.talys.eu/

Стаття надійшла до редакції 25.12.2013

V.I. Zhaba, A.M. Parlag, R.M. Plekan
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

CROSS SECTIONS OF THE (γ,n)- REACTIONS ON SILVER ISOTOPS ^{107}Ag AND ^{109}Ag

Experimental data of sections of (γ,n)- reactions on silver isotopes are analysed. In TALYS-1.4 sections of reactions ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag and ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag in the range of energy 9-25 MeV with a step of 0,1 MeV are calculated. Comparison of the received results with experiment is carried out.

Keywords: cross section, isotope, reaction, output, silver.

В.И. Жаба, А.М. Парлаг, Р.М. Плекан
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

СЕЧЕНИЯ (γ,n)- РЕАКЦИЙ НА ИЗОТОПАХ СЕРЕБРА ^{107}Ag И ^{109}Ag

Проанализированы экспериментальные данные сечений (γ,n)- реакций на изотопах серебра. В TALYS-1.4 рассчитаны сечения реакций ^{107}Ag(γ,n)^{106}Ag и ^{109}Ag(γ,n)^{108}Ag в интервале энергий 9-25 МэВ с шагом 0,1 МэВ. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментом.

Ключевые слова: сечение, изотоп, реакция, выход, серебро.

УДК 539.172

В.М. Мазур, Д.М. Симочко, З.М. Біган, П.С. Деречкей
Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: nuclear@email.uz.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ЗБУДЖЕННЯ МЕТАСТАБІЛЬНИХ СТАНІВ ВАЖКИХ ІЗОТОПІВ ТЕЛУРУ В РЕАКЦІЇ (γ,n) В ОБЛАСТІ 10-20 МЕВ

Приведено перерізи збудження ізомерних станів важких ізотопів телуру ^{123m}Te, ^{127m}Te і ^{129m}Te в реакціях (γ,n) в інтервалі енергій 10-20 МеВ. Показано роль статистичного і напівпрямого механізмів в реакціях (γ,n)^{m}. Для досліджуваних ядер, проаналізовано вплив природи і структури низькозбуджених станів на перерозподіл імовірності гамма-переходів між рівнями негативної парності – членами $h_{11/2}$ сім'ї в сторону більшого заселення ізомерних станів.

Ключові слова: фотонейтронні реакції, статистичний механізм, переріз, гігантський дипольний резонанс.

Вступ

Одним з ефективних методів перевірки адекватності статистичної теорії ядерних реакцій, основаної на гіпотезі складового ядра, є вимірювання і порівняння з теоретичними обчисленнями ізомерних відношень (відношення перерізів (виходів) утворення дочірнього ядра в ізомерному (m) та основному (g) станах, тобто станах, спіни яких суттєво відрізняються).

На даний час перерізи реакцій (γ, n)^{m}, ізомерні відношення їх виходів в області 10-20 МеВ для важких ізотопів телуру (^{123m}Te, ^{127m}Te і ^{129m}Te) залишаються недостатньо вивченими. В наявності є всього кілька робіт [1, 2], присвячених визначенню ізомерних відношень виходів в окремих енергетичних точках, в основному, вище енергії гігантського дипольного резонансу.

Важкі ізотопи телуру цікаві тим, що дозволяють вивчити залежність ізомерних відношень від зміни числа нейтронів при заповненні оболонки $1h_{11/2}$, яка і формує ізомерний стан, а також тим, що для цих ізотопів проведено за допомогою реакцій (n,γ), (d,p) та (d,f) досить детальне вивчення природи і структури рівнів низькоенергетичних збуджень [3-6].

Для вимірювання ізомерних відношень використовувалася активаційна методика. Опромінення досліджуваних взірців телуру проводилося на пучку гальмівних гамма-квантів мікротрону М-30 відділу фотоядерних процесів Інституту електронної фізики НАН України в області максимальних енергій гальмівного гамма-випромінювання $E_{\gamma max}$=10-20 МеВ. Гамма-спектри від наведеної активності опромінених мішеней вимірювалися гамма-спектрометрами на базі напівпровідникового HPGe-детектора об'ємом 175см^3 фірми ORTEC. Роздільна здатність детектора складала ~ 2 кеВ для лінії 1332 кеВ кобальту-60. Більш детально експериментальна методика описана в [7].

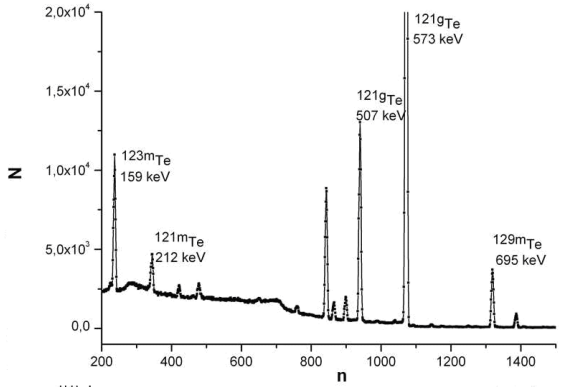


Рис. 1. Ділянка експериментального гамма-спектру від опроміненого взірця телуру.

Фрагмент експериментального гамма-спектру наведеної активності взірця телуру опроміненого при $E_{\gamma max}$ = 14 МеВ приведений на рис. 1. На рис. 1 n – номер каналу аналізатора; N – кількість імпульсів у каналі. Час опромінення складав 2 год., час "охолодження" – 4 години і час вимірювання 16 год.

Таблиця 1

Спектроскопічні характеристики ядер ізотопів телуру

№ n/n	Ізотопи	B_n, МеВ	J^π	$E_{ізо}$, МеВ	E_γ, кеВ	$T_{½}$	α, %	p, %
1	^{123m}Te		$11/2^-$	247,5	159	119,2 днів	84,0	100
2	^{123g}Te	9,4	$1/2^+$		–	$>9{,}2\cdot10^6$ років	–	
3	^{127m}Te		$11/2^-$	88,26	659	109 днів	0,013	97,6
4	^{127g}Te	8,8	$3/2^+$		417	9,35 год	0,993	
5	^{129m}Te		$11/2^-$	105,5	696	33,6 год	3,19	63,17
6	^{129g}Te	8,42	$3/2^+$		459	69,3 хв	7,7	

Спектроскопічні характеристики досліджуваних ядер бралися із робіт [8-11] і приведені в таблиці 1.

В таблиці 1 B_n – поріг реакції (γ,n), J^π – спін-парність, $E_{ізо}$ – енергія ізомерного рівня, E_γ – енергія гамма-лінії, $T_{½}$ – період напіврозпаду, α – інтенсивність гамма-лінії, p – коефіцієнт розгалуження.

Вихід заселення ізомерних станів для ізотопів ^{123}Te, ^{127}Te і ^{129}Te визначався по площі фотопіків аналітичних гамма-ліній відповідно 159 кеВ, 417 кеВ і 696 кеВ. Для розрахунку ізомерних відношень для ізотопів ^{123}Te, ^{127}Te та ^{129}Te використовувалася формула Ванска-Ріенпо [12]. Одержані залежності експериментальних ізомерних відношень виходів від максимальної енергії гальмівного гамма-спектру $d=f(E_{\gamma max})$ для реакцій ^{124}Te$(\gamma,n)^{123m}$Te, ^{128}Te$(\gamma,n)^{127m}$Te і ^{129}Te$(\gamma,n)^{128m}$Te приведені точками на рис. 2. Вказані похибки – середньоквадратичні.

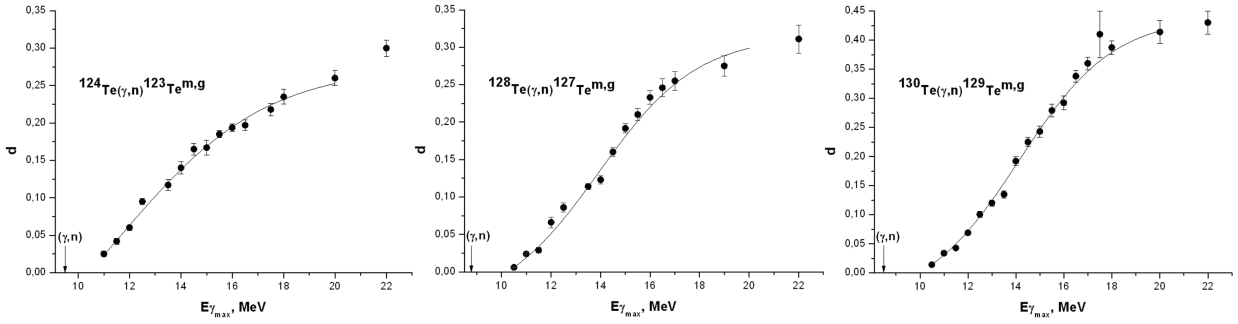


Рис. 2. Експериментальні ізомерні відношення виходів для ізотопів телуру.

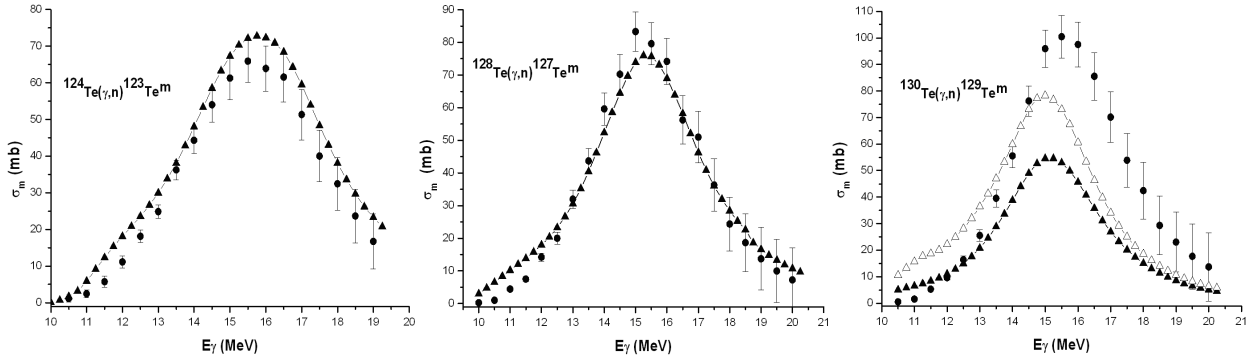


Рис. 3. Порівняння експериментальних перерізів (повні точки) з теоретичними розрахунками (трикутники). Для реакції ^{130}Te$(\gamma,n)^{129m}$Te приведені додаткові розрахунки (світлі трикутники).

Як видно із рисунку 2, у всіх розглянутих випадках ізомерні відношення $d=f(E_{\gamma max})$, починаючи від порогу реакції $(\gamma,n)^m$, швидко наростають, і в області 20-

22 МеВ виходять на насичення.

Суцільними кривими на рис. 2 приведені результати апроксимації експериментальних ізомерних відношень $d=f(E_{\gamma max})$ кривими Больцмана:

$$d = A + \frac{(B-A)}{1+e^{\frac{E-E_0}{\Delta E}}} \qquad (1)$$

Апроксимація здійснювалась методом найменших квадратів в інтервалі від порогу $(\gamma,n)^m$ реакції до 20 МеВ. Одержані в результаті такої процедури значення параметрів A, B, E_0(МеВ) ΔE(МеВ) приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри кривих Больцмана

Ізотоп	A	B	E_0(МеВ)	ΔE(МеВ)
^{123}Te	0,228(4)	-0,1513(30)	12,03(31)	2,71(5)
^{127}Te	0,315(20)	-0,0496(20)	13,92(19)	1,99(20)
^{129}Te	0,440(6)	-0,053(6)	14,13(6)	1,97(8)

Наявність експериментальних залежностей ізомерних відношень виходів від енергії гамма-квантів $d=f(E_{\gamma max})$ дозволили, використовуючи наявні експериментальні повні перерізи (γ,n) реакцій для ізотопів телуру [13], розрахувати перерізи заселення ізомерних станів σ_m з метою їх подальшого порівняння з теоретичними розрахунками.

Визначення експериментальних перерізів σ_m велося методом оберненої матриці [14]. При цьому виходи реакції $(\gamma,n)^m$ згладжувалися. Одержані експериментальні перерізи збудження ізомерних станів з $J^{\pi}=11/2^-$ в реакціях ^{124}Te$(\gamma,n)^{123m}$Te, ^{128}Te$(\gamma,n)^{127m}$Te і ^{129}Te$(\gamma,n)^{128m}$Te приведені точками на рис. 3. Вказані похибки – середньоквадратичні.

Як видно з рисунків 2 і 3, по мірі росту маси ізотопів телуру з A=124 до A=130 ізомерне відношення виходів $d=Y_m/Y_g$ і відповідно величина перерізів $\sigma_m(E)$ реакцій $(\gamma,n)^m$ росте. Це збільшення заселення ізомерних станів ізотопів телуру корелює із заселенням зовнішньої підоболонки $1h_{11/2}$. Для порівняння експериментальних результатів з теоретичними оцінками нами проведено розрахунки перерізів реакцій за допомогою програмного пакету TALYS-1.4 [15].

Теоретичні розрахунки

Для порівняння експериментальних результатів з теоретичними оцінками нами проведено розрахунки перерізів реакцій ^{124}Te$(\gamma,n)^{123m}$Te, ^{128}Te$(\gamma,n)^{127m}$Te і ^{130}Te$(\gamma,n)^{129m}$Te за допомогою програмного пакета TALYS–1.4 [15]. Ця програма є пакетом, в якому зібрано в одному коді більшість сучасних моделей, що описують протікання ядерних реакцій.

Під час розрахунку використовується наступна схема: на ядро-мішень з параметрами (Z_i,N_i) і спін-парністю (J_i,π_i) падає гамма-квант з енергією E_γ і формується компаунд-ядро з енергією $E_c(E_c=E_\gamma)$ та спектром можливих значень спіну та парності (J_c, π_c).

Повний переріз фотопоглинання гамма-квантів ядром σ_{tot} визначається двома шляхами: якщо є в наявності для досліджуваних ядер експериментальні перерізи σ_{tot}, то використовуються такі величини з бази даних [16], якщо ж вони відсутні, то σ_{tot} оцінюється за допомогою напівемпіричних систематик (компіляцій).

Приймається, що розпад збудженого ядра з заселенням як ізомерного так і основного станів відбувається за рахунок двох механізмів: статистичного і напівпрямого. Основний вклад в переріз реакції $(\gamma,n)^{m,g}$ дає статистичний механізм, оснований на теорії Хаузера-Фешбаха [17]. Менший вклад в повний переріз (γ,n) реакції дає напівпрямий механізм, оснований на екситонній моделі.

Екситонна модель [18] допускає, що після поглинання фотона в ядрі утворюється частинково-диркова пара (1p–1h), яка трактується як екситон. Збуджений стан (1p–1h) може пройти через серію кроків (2p–2h), (3p–3h) аж до повністю рівноважної системи. На кожному з цих кроків може бути

випромінений нейтрон. В програмі TALYS–1.4 вважаються напівпрямими нейтронами ті, що випромінені на перших шести кроках.

Для ілюстрації для ізотопів телуру величини частки вкладу передрівноважних процесів в повний переріз (γ,n) реакцій при енергіях збудження 12, 16 і 18 МеВ приведені в таблиці 1.4.

Після емісії нейтронів програмою розраховується перехід на конкретні збуджені рівні (зони) дочірнього ядра, при цьому використовуються коефіцієнти проникності T_l, розраховані по оптичній моделі [19]. До енергії збудження дочірнього ядра E_γ=3.0 МеВ бралися конкретні дискретні рівні із бази даних RIPL – 3 [20]. При більш високих енергіях збудження спектр збуджених станів дочірнього ядра рахувався неперервним, описувався густиною рівнів $\rho(E,J,\pi)$ і розбивався на 40 енергетичних зон. Якщо ядро розпадається на зону неперервного спектру, то використовується ефективний коефіцієнт проникності $T_l^{еф}$. В програмі TALYS–1.4 для опису густин рівнів використовується п'ять різних моделей. В даній роботі для опису густини рівнів використовується модель фермі-газу із зміщенням по енергії [21].

Таблиця 3

Вклад передрівноважних процесів в перерізи (γ,n) реакцій на ізотопах телуру

Ізотоп	12 МеВ	16 МеВ	18 Мев
^{124}Te	0,46%	5,7%	9,4%
^{128}Te	0,99%	7,4%	11,3%
^{130}Te	1,3%	8.5%	12.5%

Для порівняння експериментальних даних нами проведені теоретичні розрахунки перерізів реакції (γ,n)^m, які приведені темними трикутниками на рис. 3. Видно, що для всіх ядер, крім ^{130}Te, розраховані перерізи добре узгоджуються з експериментом. Використання нами для ядра ^{129}Te уточненої, порівняно з [9], схеми низьколежачих рівнів [6] привело до суттєво кращого узгодження теоретичних розрахунків з експериментом (світлі трикутники). Це узгодження для ізотопів телуру, напевно, вказує на домінування статистичного механізму в реакції (γ,n) і адекватності використання в розрахунках формалізму Хаузера-Фешбаха [17]. Але така поведінка розрахункових перерізів для ^{129}Te мабуть вказує на чутливість результатів, які видає програма TALYS–1.4, до точності і адекватності спектрів низькозбуджених рівнів, які в цій програмі використовуються.

Аналіз результатів

В програмі TALYS–1.4 імовірності γ-переходів при заселенні основних та ізомерних станів були похідними із силових функцій γ-випромінювання. Для E1-переходів була використана узагальнена форма лоренціана Kopecky and Uhl [22], тоді як для M1, E2 використовувалася формула Brink-Axel [23, 24]. (Тут треба відзначити, що в гамма-каскаді основна доля (~90%) припадає на E1-переходи з невеликою домішкою E2, M1 переходів).

Інша ситуація при розгляді низькозбуджених станів (тобто там де можна провести мікроскопічні розрахунки). В роботах [3-10] детально вивчалася схема рівнів ізотопів телуру як експериментально за допомогою реакцій зриву і підхвату (d,p), (d,t) та (n,γ), так і теоретично, аналізуючи природу цих рівнів в межах двох моделей: моделі бозон-ферміонної взаємодії (IBFM) і квазічастинкової фононної моделі (QPM).

Модель (IBFM), як розширення моделі взаємодіючих бозонів (IBM) [6] для ядер з непарною масою, побудована для опису низьколежачих колективних станів. Першим важливим наближенням є те, що тільки нуклони за межами замкнутих оболонок, які можуть бути частинками або дирками, приймаються відповідальними за низькоенергетичні збудження. По-друге, в парно-парних ядрах ці вакантні нуклони замінені системою N (N – половина валентних нейтронів) s– і d–бозонів; в непарних по масі A ядрах (непарний нуклон) зв'язаний з системою бозонів, що представляють парно-парний кор. Це наближення є достатньо хорошим для низькорозташованих ядерних збуджень, роблячи IB(F)M багатосторонньою моделлю для середніх і важких ядер. Хоча як відзначається в [6], коли порівняти передбачення цих моделей з експериментальними даними, які розтягнуті на декілька МеВ по енергії збудження, можна зробити висновок, що модель значно обмежена допущеннями про інертність кора, яка в дійсності порушується при збудженні 2–3 МеВ, де спостерігається багато різноманітних збуджених рівнів.

В роботі [6] обчислення проведені з варіантами IBFM–1 моделі, в якій не зроблено розділення між нейтронами і протонами. Ця модель була використана для опису еволюції низькоенергетичних спектрів ізотопів телуру від ^{123}Te до ^{129}Te.

Детальний аналіз експериментальних схем низькорозташованих рівнів ядер ^{123}Te, ^{125}Te і ^{129}Te зроблено в роботах [3-6]. Відзначається значна подібність схем рівнів цих ядер і що у них відбувається розгалуження каскадів γ–переходів на сім'ю станів негативної парності зв'язаної з ізомерним станом і рівнями позитивної парності зв'язаними з основним станом. Ключем до розуміння аномально високого заселення ізомерних станів з $J^{\pi}=11/2^{-}$ в ізотопів телуру дають стани $5/2^{-}$ при енергіях 862 кеВ для ^{123}Te, 1183 кеВ – ^{127}Te і 1221 кеВ – ^{129}Te. Ці рівні – "ловушки" ефективно збирають "статистичний дощ" гамма-каскадів великої кількості вище розташованих станів з низькими спінами $1/2^{-}$, $3/2^{-}$. У випадку ядер ^{123}Te біля 55% всієї γ–інтенсивності акумульованої в ізомерному $11/2^{-}$ стані проходить через вищезгаданий $5/2^{-}$ рівень [4]. Низькорозташовані $3/2^{-}$ стани є також важливими складовими, що заселяють ізомер. Вони розпадаються на низьколежачі $7/2^{-}$ стани через E2–переходи.

Роль станів з $J^{\pi}=5/2^{-}$ при E=1221 кеВ в заселенні ізомера ^{129}Te трохи менша (біля 43%), але роль сусіднього рівня з $J^{\pi}=7/2^{-}$ при E=1162 кеВ збільшується (біля 26%) [4]. Треба відзначити, що багато вищерозташованих рівнів $1/2^{-}$ і $3/2^{-}$ визначених в роботі [4] мають значне розгалуження на основний стан. В цьому сенсі вони можуть розглядатися як невідомі раніше вхідні стани в резонансному процесі фотопоглинання в області низьких енергій E<3МеВ.

Інформація про зміст хвильових функцій спостережених станів одержано в роботах [3, 4], із аналізу даних зриву і підхвату. Крім стану $J^{\pi}=11/2^{-}$, всі інші стани від'ємної парності $9/2^{-}$, $7/2^{-}$ слабо заселяються в (*d,p*) реакціях. При цьому стани $5/2^{-}$ – зовсім відсутні. Вони не спостерігалися і в інших реакціях нуклонної передачі в сусідніх ядрах. Можна зробити висновок, що структура цих станів являється складною. Обі очікувані $2f_{7/2}$ і $2f_{5/2}$ одночастинкові компоненти є менш імовірними. Наступна група станів негативної парності заселена переходами з l=1, які перекривають енергію збудження 2–3 МеВ, вказує на широку фрагментацію $3p_{3/2}$ і $3p_{1/2}$ одночастинкової сили.

З метою більш детального розуміння природи і структури низькорозташованих станів були проведені розрахунки для ізотопів телуру в рамках моделі бозон-ферміонної взаємодії IBFM-1. Крім енергії рівнів, були обчислені імовірності M1– і E2–переходів [4]. Одержане з цих обчислень посилення E2-переходів із $9/2^{-}$, $7/2^{-}$, $5/2^{-}$ і $3/2^{-}$ станів є біля тієї самої величини як E2-переходи для частинки + кор мультиплетів. Також відтворено відношення розгалуження для цих станів, які добре відтворюються в експерименті. Розрахунковий стан з $J^{\pi}=5/2^{-}$ для ^{123}Te має основну конфігурацію[88% $4_1^{+}\otimes h_{11/2}$+6.7% $2_1^{+}\otimes f_{7/2}$], тоді як $3/2^{-}$ стан, зв'язаний з експериментальним станом при E= 1345 кеВ, може бути також інтерпретований як член $1h_{11/2}$ сім'ї, що має

скоріше за все подібну структуру [87,5% $4_1^+ \otimes h_{11/2}$+6.3% $2_1^+ \otimes f_{7/2}$]. Слід відзначити, що експеримент вказує на малу, але помітну p-хвильову компоненту в цих станах. Подібну конфігурацію було отримано і для станів ^{123}Te.

Таким чином, конфігурації найнижчих станів $3/2^-$ і $5/2^-$ є по більшій частині такими: $h_{11/2}$ квазічастинковими, спін яких антипаралельний зі спіном 4^+ стану кора.

Обчислення для ^{127}Te, ^{129}Te показують подібну ситуацію [5,6]. Ядро ^{129}Te описується як складова ^{130}Te – кора, який зв'язаний з ферміоном (нейтронною діркою). В IBFM описі цей кор має три бозони: один протонний бозон і два нейтронні (діркового типу) бозони. Непарний ферміон займає орбіталі валентної оболонки $2d_{5/2}$, $1g_{7/2}$, $2d_{3/2}$, $3s_{1/2}$ і $1h_{11/2}$ у відповідності з певними обмеженнями [6], або орбіталі $2f_{7/2}$, $1h_{9/2}$, $3p_{3/2}$, $3p_{1/2}$ чи $1f_{7/2}$, $1f_{5/2}$, $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$. Треба відзначити, що ці обчислення аналогічні обчисленням для більш легких ізотопів телуру і що для всіх ізотопів з масами від 123 до 129 зберігаються параметри сили бозон-ферміонної взаємодії постійними (Γ_0=0.2 і Λ_0=0,95 МеВ, для квадрупольної і обмінної взаємодії).

Таким чином, специфічні моди розпаду розглядуваних станів можуть бути зрозумілими, якщо має місце взаємний обмін $h_{11/2}$ і $p_{3/2}$, $p_{1/2}$ початкових і кінцевих станів. Зв'язок нейтронних хвильових функцій з хвильовими функціями парно-парного кора дають деяку перевагу для незбуджених усередині станів негативної парності, що в свою чергу веде до підвищення заселення ізомерного стану.

Висновок

Аналізуючи одержані експериментальні результати, як було сказано вище, ми можемо зробити конклюзію, що основний вклад в перерізи заселення ізомерного стану для ізотопів телуру дає статистичний механізм. Але та обставина, що починаючи з ядра ^{123}Te і до ^{129}Te із збільшенням маси ізотопів ізомерне відношення росте і переріз реакції $(\gamma,n)^m$ зростає майже в півтора рази, в рамках статистичного механізму не може знайти пояснення. Природньо допустити, що цей ріст зв'язаний з вкладом напівпрямих процесів. Але розрахунки по програмі TALYS–1.4 показали (див. таблицю 3), що вклад передрівноважних процесів в перерізи (γ,n) відносно малий, щоб в свою чергу повністю пояснив цей ріст. Як свідчать дані про вивчення структури і природи низькорозташованих рівнів ізотопів телуру [4, 6] скоріше за все відбувається перерозподіл імовірності гамма-переходів між рівнями зв'язаними між собою мікроскопічною природою (члени $h_{11/2}$ сім'ї) в сторону більшого заселення ізомерного стану.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Белов А.Б., Гангрский Ю.П., Тончев А.П. и др. Возбуждение ізомерных состояний $1h_{11/2}$ в реакциях (γ,n) // ЯФ. – 1996. – Т. 59. – С. 585–591.
2. Thiep T.D., An T.T., Guong P.V. et al. The isomeric ratios in photonuclear reactions of natural tellurium induced by bremsstrahlung with endpoint energies in the giant dipole resonance region // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2011. – vol. 289. – P. 637-641.
3. Bondarenko V., Honzatko J., Tomandl I. et al. Origin of the anomalous population of long-lived isomers in odd-A Te isotopes // Phys Rev.C. – 1996. – V. 60. – 027302.
4. Bondarenko V., Honzatko J., Tomandl I. Antialigned members of the h11/2 family in ^{123,125}Te // Z.Phys. – 1996. – A354. – C. 235–236.
5. Honzatko J., Bondarenko V., Tomandl et al. Nuclear structure of ^{127}Te studied with (n,γ) and (d,p) reactions // Nucl. Phys. A – 2005. – 756. – P. 249–307.
6. Wirth H.F., von Egidy T., Tomandl I. et al. Nucl.structure of ^{129}Te studied with (n,γ), (d,p) and (d,t) reactions // Nucl. Phys. A – 2003. – 716. – P. 3–54.
7. Мазур В.М., Симочко Д.М., Дереч-кей П.С., Біган З.М. Переріз збудження ізомерного стану ядра ^{127}Te в реакції (γ,n) в інтервалі енергій 9-20 МеВ // Укр. Фіз. Журнал – 2013. – Т.58 – С. 5-9.

8. Ohga S. Adopted levels, gammas for ^{123}Te // Nucl. Data Sheets. – 2004. – V. 102. – P. 547.
9. Tendow Y. Level Schemes for ^{129}Te // Nucl. Data Sheets. – 1996. – 77. – P. 631.
10. Hashizume A. Adopted levels, gammas for ^{127}Te // Nucl. Data Sheets. – 2011. – 112. – P. 1647.
11. Browne E., Firestone R.T. Tables of Radioactive Isotopes // New York. J. Wiley and Sons. – 1986.
12. Vanska R., Rieppo R. The experimental isomeric cross-section ratio in the nuclear activation technique // Nucl. Instr. and Methods. – 1981. –V. 179. – P. 525–532.
13. A.Lepretre et.al. A study of the giant dipole resonance in double even tellurium and cerium isotopes // Nucl. Phys. – 1974. – A218. – P. 350–364.
14. Богданкевич О.В., Николаев Ф.А. Работа с пучком тормозного излучения. – М.: Атомиздат. – 1964. – 248 с.
15. Koning A.J., Hilaire S. and Duijvestijn M.C. TALYS-1.0: Comprehensive nuclear reaction modeling // Proceedings of the International Conference on Nuclear Data for Science and Technology - ND2007(Nice, France, April 22–27, 2007) Eds. O.Bersilon, F.Gunsing, E.Banga, R.Jacgmin, S.Levay. – EDP Sciences. – 2008. – P. 211–214.
16. Varlamov A.V., Varlamov V.V., Rudenko D.S., Stepanov M.E. Atlas of Giant Dipole Resonances., INDS (NDS)-394, IAEA. – Vienna. – 1999.
17. Hauser W., Feshbach H. The inelastic scattering of neutrons // Phys. Rev. – 1952. – V. 87. – P. 366–373.
18. Gadioli E., Hodgson P.E. Pre-equilibrium Nuclear Reaction // Oxford University Press. – 1992.
19. Марчук Г.М., Колесов В.Е. Применение численных методов для расчета нейтронных сечений. – М.: Атомиздат. – 1986. – 304 с.
20. Capote P., Herman M., Oblozinsky P., Adopted levels, gammas // Nucl. Data Sheets. – 2009. –110. – P. 3107.
21. Dilg W., Schantl W., Vonach H. and Uhl M. Level density parameters for back-shifted Fermi gas model in the mass range 40<A<250 // Nucl. Phys. – 1973. – Vol. A217. – P. 269–298.
22. Kopecky J. and Uhl M. Test of gamma-ray strength functions in nuclear reaction model calculations // Phys.Rev.C. – 1990. – V.41. – P. 1941–1955.
23. Brink D.M. Individual particle and collective aspects of the nuclear photoeffect // Nucl. Phys. – 1957. – V.4. – P.215–220.
24. Axel P. Electric Dipole Ground-State Transition Width Strength Function and 7-Mev Photon Interactions// Phys. Rev. – 1962. – V.126. – P. 671–683.

Стаття надійшла до редакції 21.03.2014

V.M. Mazur, D.M. Symochko, Z.M. Bigan, P.S. Derechkey
Institute of electron physics of the NAS of Ukraine, 88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

STUDY OF EXCITATION MECHANISMS OF TELLURIUM HEAVY ISOTOPE METASTABLE STATES IN (γ,n) REACTIONS IN THE 10-20 MEV REGION

Excitation cross sections are presented for the tellurium heavy isotope isomeric states of ^{123m}Te, ^{127m}Te and ^{129m}Te in (γ,n) reactions in the 10-20 MeV energy interval. The role of the statistical and semi-direct mechanisms in $(\gamma,n)^{m}$ reactions is shown. The influence of the nature and structure of low excited states on the redistribution of gamma transition probabilities between levels of negative parity – members of the $h_{11/2}$ family, in the direction of larger isomeric state populations, is analysed.

Keywords: photoneutron reactions, statistical mechanism, cross section, giant dipole resonance, semidirect processes.

В.М. Мазур, Д.М. Симочко, З.М. Биган, П.С. Деречкей
Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ ТЕЛУРУ В РЕАКЦИИ (γ,n) В ОБЛАСТИ 10-20 МЭВ

Приведены сечения возбуждения изомерных состояний тяжелых изотопов теллура ^{123m}Te, ^{127m}Te и ^{129m}Te в реакциях $(\gamma,n)^m$ в интервале энергий 10-20 МэВ. Показано роль статистического и полупрямого механизмов в реакціях $(\gamma,n)^m$. Для исследуемых ядер проанализировано влияние природы и структуры низковозбуждённых состояний на перераспределение вероятности гамма-переходов между уровнями отрицательной четности – членами $h_{11/2}$ семьи в сторону большего заселения изомерных состояний.

Ключевые слова: фотонейтронные реакции, статистический механизм, сечение, гигантский дипольный резонанс, полупрямые процессы.

УДК 543.429.3+551.25+519.252

О.М. Поп[1], М.В. Стець[1], В.Т. Маслюк[1], Б.В. Мацків[2], Р.В. Хомутник[2]
[1]Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 21, oksana_pop@i.ua.
[2]Закарпатська геологорозвідувальна експедиція, 90200, м. Берегово, пр-т Геологів, 10.

НУКЛІДНІ СПЕКТРИ ГАММА-АКТИВНОСТЕЙ РЯДІВ ТОРІЯ І УРАНА, ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В СПЕКТРОМЕТРІЇ ЗРАЗКІВ ГІРСЬКИХ ПОРІД

Приведені результати гамма-спектрометрії зразків гірських порід. У роботі частина основних даних приведена у вигляді нуклідних спектрів активностей нуклідів – членів рядів ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U. Розглядається можливість нового методу – методу стандартних множин для визначення віку зразків. Результатом вимірювання стандартних множин є часові проміжки ΔT. Розглядаються, для порівняння, з методом стандартних множин, методи ядерних хронометрів.

Ключові слова: гірські породи, подія, гамма-активні нукліди, стандартні множини, нуклідні спектри.

Вступ

На Землі відомо багато радіонуклідів: природні радіонукліди і продукти їхнього розпаду, космогенні радіонукліди і радіонукліди антропогенної діяльності. Особливі властивості радіонуклідів дозволяють використовувати їх у якості трасерів та геохронометрів різноманітних процесів.

Одним із методів, який використовується на даний момент часу для аналізу вмісту радіонуклідів в об'єктах навколишнього середовища, є низькофонова гамма-спектрометрія з напівпровідниковим детектором. Результатом гамма-спектрометрії зразка є таблиця активностей A гамма-активних нуклідів. Отримана таблиця може бути представлена графічно, у вигляді експериментального нуклідного спектра активностей A нуклідів членів ряду ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U. Порівняльний аналіз експериментальних нуклідних спектрів зразків різних порід у [1] досить інформативний, зокрема для оцінки відкритості зразків, як представників геохімічних систем.

Отже, метою дослідження є вимірювання нуклідних спектрів та їх використання при визначені віку зразків. Розглядається отриманий, таким чином, алгоритм вимірювання часових параметрів та порівняння його з уже існуючими методами визначення віку.

Методи визначення віку зразків

Методи ядерних геохронометрів. Для визначення подій у зразках порід використовують ядерні геохронометри [2]. Найбільш геологічно важливими ізотопними хронометрами є: ^{234}U/^{238}U, ^{230}Th/^{234}U, ^{231}Pa/^{235}U, ^{226}Ra/^{230}Th. Вони базуються на законі радіоактивного розпаду. Перша форма аналітичного розв'язку для множини послідовних ізотопів рядів розпаду була отримана Батеманом (Bateman, 1910) [3]. Детальний аналіз цих рівнянь проведено також у роботах Фрідландера і Кеннеді [4]. Більш складний аналітичний розв'язок вперше представив Брокер (1963). Ці диференціальні рівняння, які описують нерівноважність радіонуклідів, можуть бути вирішені аналітично, вставляючи основні коефіцієнти для певної множини умов (Ivanovitch і Harmon, 1992) [4].

Прикладами ланцюгів радіоактивних перетворень, які описуються розв'язками диференціальних рівнянь, є природні радіоактивні ряди, родоначальниками яких є ^{238}U, ^{235}U і ^{232}Th. Однак їх використання обмежене через складність розв'язку

диференціальних рівнянь. Найпростіший розв'язок характерний при розпаді материнських радіонуклідів до стабільних дочірніх нуклідів, не беручи до уваги проміжні ланки. Розв'язок диференціальних рівнянь при розпаді материнського радіонукліду до дочірнього радіонукліду, який у свою чергу розпадається, і т.д., ускладнюється через необхідність дотримання таких умов:

- початкова активність материнського нукліда рівна A_{N0};
- активність дочірнього нукліда A_{D0} у момент часу $t = 0$ рівно нулю;
- система закрита – ні материнський, ні дочірній нукліди не надходять і не виносяться із системи.

Приведені умови є недоліками використання ядерних хронометрів.

Основним рівнянням, яке використовують для визначення віку порід та мінералів по методам, які базуються на процесі перетворення материнського радіонукліда у дочірній нуклід [4] є:

$$A_D = A_{D_0} + A_N (e^{\lambda_D t} - 1) \qquad (1)$$

Після того як виміряні значення A_D і A_N, і вибране відповідне значення A_{D0}, рівняння (1) можна розрахувати відносно t, яке представляє собою значення «віку» системи. Отже, представляючи рівняння (1) відносно t, отримаємо [1, 4 – 6]:

$$t = -\frac{1}{\lambda_D} \ln\left[1 - \frac{A_D}{A_N}\right] \qquad (2)$$

Метод стандартних множин. Стандартна множина – це генетично-пов'язана послідовність радіоактивних нуклідів рядів ^{232}Th, ^{235}U та ^{238}U. Стандартні множини нуклідів утворюються в результаті події – зміни вмісту нуклідів рядів у зразку. Основні аспекти та рівняння наведено у роботах [2, 7, 8]. Кількісними характеристиками стандартних множин є їх модельні нуклідні спектри активностей $A(T)$ нуклідів ряду [2, 7, 8].

Множини нуклідів, зареєстровані ядерною гамма-спектрометрією материнських та дочірніх нуклідів рядів ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U у зразках, є експериментальними множинами нуклідів. Кількісними характеристиками експериментальних множин нуклідів є експериментальні нуклідні спектри.

Модельні нуклідні спектри активностей стандартних множин нуклідів отримуються із розв'язків системи диференціальних рівнянь Батемана-Рубінсона, що описують розпад/утворення нуклідів у рядах для певних (стандартних) умов. Ці стандартні умови еквівалентні умовам закритості зразка як геохімічної системи.

Під час розрахунків модельних нуклідних спектрів початкова кількість ядер N_{10} материнських радіонуклідів (^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U) складала $6{,}022 \cdot 10^{23}$ ядер (число Авогадро). Розрахунки здійснюються через відповідні значення активностей $A_{10}(T)$.

При розрахунку були виділені наступні умови:

- активності всіх нуклідів, окрім материнського (активності A_{10}) у момент часу $T = 0$, будуть рівними нулю;
- для будь-якого моменту часу T ніяких інших можливостей надходження чи втрати ядер, окрім процесів утворення / розпаду, немає.

Розрахувавши значення активностей для достатньо великої кількості точок часу T, отримуємо часові (еволюційні) залежності модельних нуклідних спектрів активностей $A(T)$ для всіх нуклідів – членів рядів ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U.

Отриману таблицю модельних часових еволюційних залежностей $A(T)$ перераховуємо до експериментальних значень кількості ядер N_{10} (відповідно до експериментальних значень активностей A). У результаті отримуємо таблицю стандартів. Кожен рядок з цієї таблиці (який є модельним нуклідним спектром активностей) є стандартом. Таблиця стандартів виконує функцію зразків стандартів (еталонів) порівняння. Отже, вимірювання полягає у порівнянні експериментального нуклідного спектру з відповідним модельним нуклідним спектром.

Експериментальна частина

Гамма-спектрометрія. Для дослідження були відібрані зразки гірських порід, частина яких надана Закарпатською геологорозвідувальною експедицією (м. Берегово). Після пробовідбору здійснювалася підготовка зразків до вимірювання.

Виміри виконано на Ge(Li) детекторі 100 см^3 (роздільна здатність – 3,9 КеВ для лінії 1332 Кев ^{60}Co). У якості стандарту використані зразки атестованого джерела ОИСН на основі нукліда ^{152}Eu. Тривалість одного виміру складала від 0,5 годин до 2 годин.

Для покращення якості вимірів зразків з низькими рівнями гамма-активності використано систему стабілізації та пониження фону [9]. Було здійснено підготовку зразків, гамма-спектрометрію зразків, пошук аналітичних ліній та ідентифікацію радіоактивних нуклідів, визначення їх гамма-активностей.

Окрім алгоритмів обробки експериментальних апаратурних гамма-спектрів що входять в пакет програмного забезпечення SBS-40, нами була здійснена додаткова обробка даних [10, 11].

Похибки. Похибки складались в основному з випадкових похибок, спричинених пуасонівським радіоактивним розпадом. Засобом пониження, як вказано, було використання комбінованого варіанту бутстреп – методики, який включає повторні виміри. Основним джерелом систематичних похибок була гамма-активність фону – довкілля детектора (захисту, повітря, тощо).

Внаслідок програмної обробки апаратурних гамма-спектрів аналізатором SBS-40 отримуються потрібні експериментальні значення інтенсивностей *I* ліній гамма-активних нуклідів [12].

Робочим виразом для розрахунків питомої активності *An* у зразках з використанням лінії гамма-активного нукліда є:

$$An = \frac{I}{n \cdot K \cdot TB},$$

де: $I = \Delta S/TC\text{ж}$ – інтенсивність лінії гамма-активних нуклідів; *n* – квантовий вихід цієї лінії; ΔS – площа фотопіка лінії; $TC\text{ж}$ – живий час виміру, *TB* – метрологічний коефіцієнт для цієї лінії та цієї маси *K* зразка.

Більш компактно табличний експериментальний матеріал може бути представлений у вигляді нуклідних спектрів зразків; декілька з них наведено на рис. 1, 2. З наведених нуклідних спектрів видно, що радіоактивна рівновага у зразках не порушена, тобто зразки представляють собою закриті геохімічні системи.

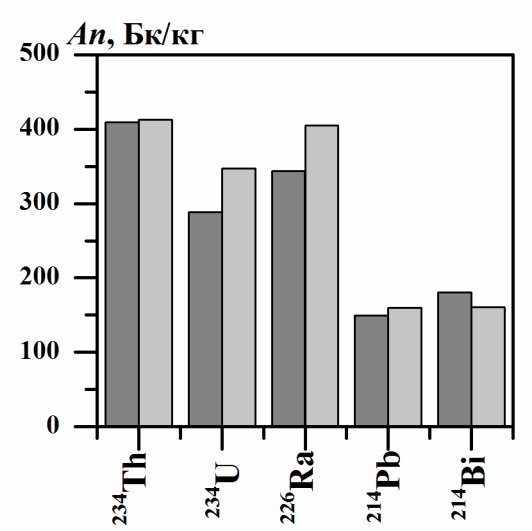


Рис.1. Нуклідні спектри питомих активностей зразка №3 (темно-сірий) та №4 (світло-сірий). *An*, Бк/кг.

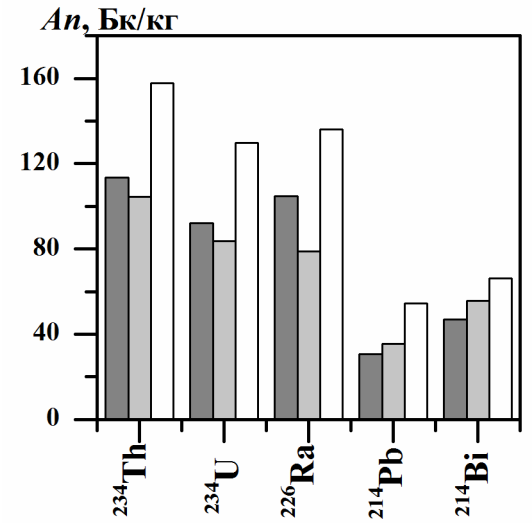


Рис. 2. Нуклідні спектри питомих активностей зразка №1 (темно-сірий), №2 (світло-сірий) та №7 (безбарвний). *An*, Бк/кг.

На рис. 3, 5 наведені модельні нуклідні спектри для ряду ^{238}U (T_{min} – квадрати і T_{max} – трикутники) та експериментальний нуклідий спектр (кружки) для зразків №3 та №7.

На рис. 4, 6 наведені положення експериментальних нуклідних спектрів активностей на часових еволюційних залежностях $A(T)$. Уявно вони виглядають як точки перетину вертикальної лінії з цими залежностями і зображені як прямокутник, ширина якого задається значенням часового проміжку $\Delta T = T_{max} - T_{min}$.

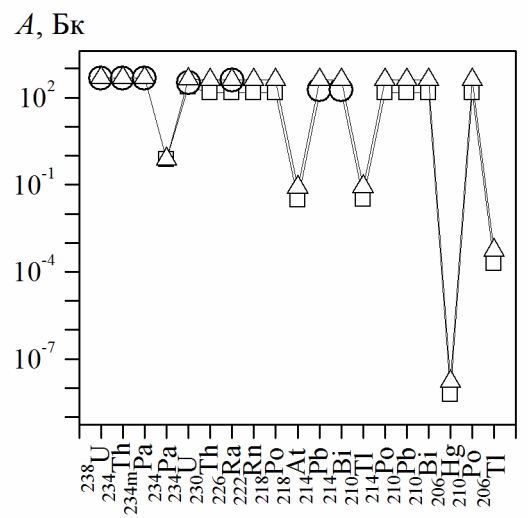


Рис. 3. Експериментальний нуклідний спектр активностей A зразка №3 (кружки) та модельні нуклідні спектри активностей A стандарта ^{238}U (T_{min} – квадрати і T_{max} – трикутники).

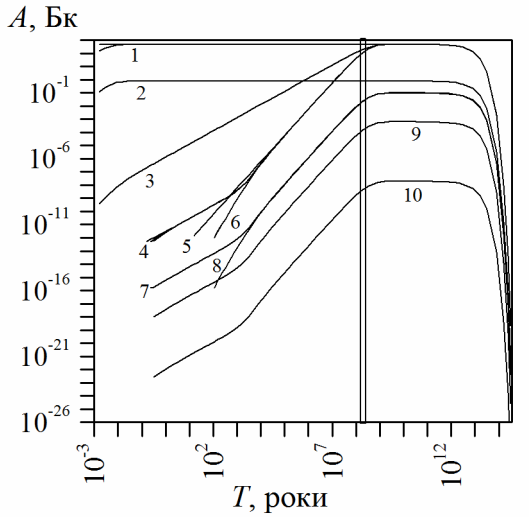


Рис. 4. Часові залежності активностей A нуклідів стандартної множини ряду ^{238}U (1 – ^{238}U, ^{234}Th, ^{234m}Pa, 2 – ^{234}Pa, 3 – ^{234}U, 4 – ^{214}Po, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po, 5 – ^{230}Th, 6 – ^{226}Ra, ^{222}Rn, ^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi, 7 – ^{210}Tl, 8 – ^{218}At, 9 – ^{206}Tl, 10 – ^{206}Hg,) зразка №3.

Нуклідні спектри активностей зразків гірських порід представляють стандартну множину нуклідів ряду ^{238}U (рис. 3, 5). Часовий проміжок ΔT (на рис. 4, 6 виділено стовпчиком) рівний для зразка №3 – $4\,10^8 - 7\cdot10^8$; №7 – $4\cdot10^8 - 7\cdot10^8$.

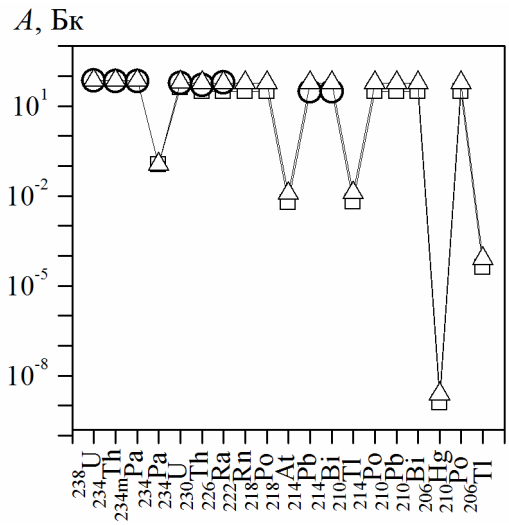


Рис. 5. Експериментальний нуклідний спектр активностей A зразка №7 (кружки) та модельні нуклідні спектри активностей A стандарта ^{238}U (T_{min} – квадрати і T_{max} – трикутники).

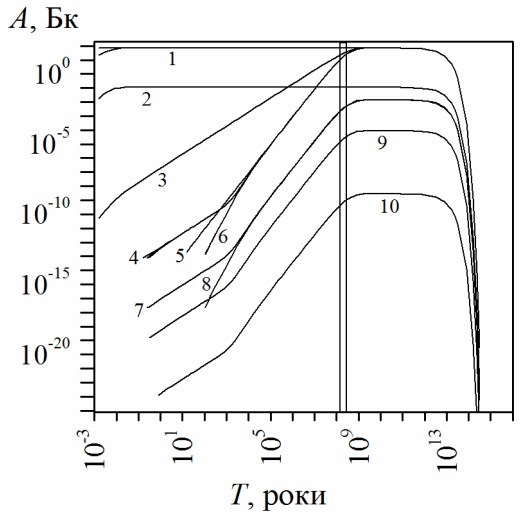


Рис. 6. Часові залежності активностей A нуклідів стандартної множини ряду ^{238}U (1 – ^{238}U, ^{234}Th, ^{234m}Pa, 2 – ^{234}Pa, 3 – ^{234}U, 4 – ^{214}Po, ^{210}Pb, ^{210}Bi, ^{210}Po, 5 – ^{230}Th, 6 – ^{226}Ra, ^{222}Rn, ^{218}Po, ^{214}Pb, ^{214}Bi, 7 – ^{210}Tl, 8 – ^{218}At, 9 – ^{206}Tl, 10 – ^{206}Hg,) зразка №7.

Часові проміжки інших зразків представлені у табл. 1.

3.3. Порівняння різних методів. У таблиці 1 приведена частина даних для двох методів: методу стандартних множин (колонки 2 – 4) та методу ядерних хронометрів (колонки 5 – 7). Метод стандартних множин визначає часовий

проміжок (вік) ΔT експериментальної множини нуклідів – членів ряду. Метод ядерних хронометрів визначає час t – вік зразка (див. вираз (2)).

Порівнюючи значення ΔT (колонка 3) та t (колонка 6), можна зробити висновок про задовільну співрозмірність отриманих значень часів для обох методів.

Таблиця 1.

Результати визначення часового проміжку ΔT та час t зразків гірських порід.

Зразок	Метод стандартних множин	ΔT, роки	Похиб., $\delta_{\Delta T}$, %	Метод ядерних хронометрів	t, роки	Похиб., δ_t, %
№1	СМ ^{238}U	$3\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	9	^{234}U / ^{238}U	$6\cdot10^8$	5
№2	СМ ^{238}U	$3\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	8,5	^{234}U / ^{238}U	$5\cdot10^8$	6
№3	СМ ^{238}U	$4\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	8,5	^{234}U / ^{238}U	$4{,}5\cdot10^8$	14
№4	СМ ^{238}U	$4\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	7,5	^{234}U / ^{238}U	$6{,}5\cdot10^8$	15
№5	СМ ^{238}U	$3\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	7	^{234}U / ^{238}U	$5\cdot10^8$	5
№6	СМ ^{238}U	$4\cdot10^8 – 1\cdot10^9$	10	^{234}U / ^{238}U	$1\cdot10^9$	8
№7	СМ ^{238}U	$4\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	8,5	^{234}U / ^{238}U	$6\cdot10^8$	5
№8	СМ ^{238}U	$3\cdot10^8 – 1\cdot10^9$	7	^{234}U / ^{238}U	$2\cdot10^8$	14
№9	СМ ^{238}U	$4\cdot10^8 – 7\cdot10^8$	11	^{234}U / ^{238}U	$5\cdot10^8$	6
№10	СМ ^{238}U	$7\cdot10^8 – 1\cdot10^9$	5	^{230}Th / ^{234}U	$9\cdot10^8$	5

Висновки

Представлені методи визначення віку зразків: метод стандартних множин та метод ядерних геохронометрів основані на розв'язку диференціальних рівнянь Батемана-Рубінсона. Однак, головною перевагою методу стандартних множин є розв'язок цих рівнянь для всіх членів природних рядів розпаду ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U. Даний метод також дає змогу визначати закритість системи. Використовуючи метод стандартних множин, для визначення події, не потрібен еталон порівняння та знання початкового відношення. У методі використовуються таблиці стандартів, які можна представити графічно, у вигляді еволюційних залежностей – залежності активностей членів ряду від часу.

На відміну від ядерних геохронометрів, метод стандартних множин використовує більш ніж два ізотопи, що також є його перевагою. Кожен з ізотопів має свої характерні фізико-хімічні особливості, які впливають на визначення віку зразків. У методі стандартних множин, використовуючи всі члени рядів, уточнюється вік зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Титаева Н.А., Ядерная геохимия. – М.: Из-во Моск. гос. ун-та, 2000. – 336 с.
2. Поп О.М., Пеняк П.С., Стець М.В. Метод стандартних множин та метод ізохрон для визначення подій у зразках кераміки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – Вип. 34. – С. 101-108.
3. Bateman H. The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1910. 15. – P. 423.
4. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
5. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: – ТЕХНОСФЕРА, 2006. – 543 с.
6. Вальтер А.А., Дикий Н.П., Довбня А.Н., Ляшко Ю.В., Писанский А.И., Сторижко В.Е. Ядерно-

физическое исследование радиоактивного равновесия в древних урановых рудах Украины // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – №7. – С. 76-82.
7. Поп О.М., Стець М.В. Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – №4. – С. 65-71.
8. Стець М.В., Поп О.М., Сіксай Л.Т., Сірчак Є.С. Гамма-спектрометрія крові людини в післячорнобильський період. визначення часу // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2013. – Вип. 2 (30). – С. 89-95.
9. Юркуц Ю.Ю., Поп О.М., Стець М.В., Маслюк В.Т. Система стабілізації та пониження фону в гамма-спектрометричному комплексі // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2011. – Вип. 30. – С. 188-196.
10. Поп О.М. Використання Фур'є- та Вейвлет-фільтрації при обробці слабих піків в апаратурних гамма-спектрах // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції молодих вчених і аспірантів "ІЕФ'2013". 20-23 травня 2013 р. Ужгород. – 2013 – С. 173.
11. Поп О.М. Використання бутстреп - методів у деяких задачах ядерної гамма-спектрометрії // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції молодих вчених і аспірантів "ІЕФ'2013". 20-23 травня 2013 р. Ужгород. – 2013 – С. 174.
12. Большаков А.А., Каримов Р.Н. Методы обработки многомерных данных и временных рядов. – М: Горячая линия – Телеком, 2007. – 522 с.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2014

O.M. Pop[1], M.V. Stec[1], V.T. Maslyuk[1], B.V. Matskiv[2], R.V. Homutnik[2]
[1]Institute of Electron Physics, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, 88017, Uzhhorod
e-mail: oksana_pop@i.ua
[2]Geological Prospecting Expedition of Transcarpathia, avenue Geologov, 10, 90200, Beregovo.

NUCLIDE SPECTRUM OF GAMMA-ACTIVITY OF THORIUM AND URANIUM SERIES, AND THEIR USE IN SPECTROMETRY OF SAMPLES OF ROCKS

The results of gamma spectrometry of samples of rocks are given. In this paper, the main part of the data is given in the form of the nuclide spectrum of activity of nuclides – members of ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U series. The possibility of a new method – the method of standard sets for age determination of the samples. The result of measurement of standard sets is time intervals ΔT. Considered for comparison with the method of standard sets, methods of nuclear chronometers.

Key words: rocks, events, gamma-active nuclides, standard set, nuclide spectrum.

О.М. Поп[1], М.В. Стец[1], В.Т. Маслюк[1], Б.В. Мацкив[2], Р.В. Хомутник[2]
[1]Институт электронной физики НАН Украины, 88017, г. Ужгород, ул. Университетская, 21, oksana_pop@i.ua.
[2]Закарпатська геологоразведочная экспедиция, 90200, г. Берегово, пр-т Геологов, 10.

НУКЛИДНЫЕ СПЕКТРЫ ГАММА-АКТИВНОСТИ РЯДОВ ТОРИЯ И УРАНА, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СПЕКТРОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Приведены результаты гамма-спектрометрии образцов горных пород. В работе часть основных данных приведена в виде нуклидных спектров активностей нуклидов – членов рядов ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U. Рассматривается возможность нового метода – метода стандартных множеств для определения возраста образцов. Результатом измерения стандартных множеств является, временные промежутки ΔT. Рассматриваются, для сравнения, с методом стандартных множеств, методы ядерных хронометров.

Ключевые слова: горные породы, событие, гамма-активные нуклиды, стандартные множества, нуклидные спектры.

УДК 539.172.3

І.І. Гайсак, В.І. Жаба
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: haysak@meta.ua; viktorzh@meta.ua

ДЕЙТРОН: ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ І ПАРАМЕТРИ

Розраховано хвильову функцію дейтрона в координатному та імпульсному представленнях. Порівняно отримані параметри дейтрона з раніше опублікованими. По отриманих хвильових функціях розраховані імпульсний розподіл нуклонів у дейтроні, компоненту тензора чутливості до поляризації дейтронів, тензорну аналізуючу здатність.

Ключові слова: дейтрон, хвильова функція, потенціал, параметр, вузол.

Вступ

Дейтрон є найпростішим ядром, яке складається з двох сильно взаємодіючих частинок - протона і нейтрона. Простота будови дейтрона робить його зручною лабораторією для вивчення нуклон-нуклонних сил. На даний час розрахунки статичних характеристик дейтрона (енергія зв'язку, магнітний момент, електричний квадрупольний момент, …) добре узгоджуються з експериментальними даними [1].

Але, незважаючи на досить добрий теоретичний опис експериментальних величин параметрів дейтрона, існують певні теоретичні неузгодженості. Наприклад, в деяких теоретичних роботах [2] одна (Боннський потенціал) або обидві (Московський потенціал) [3,4] компоненти хвильової функції мають вузли поблизу початку координат. Така поведінка хвильової функції протирічить загальній математичній теоремі про число вузлів власних функцій крайових задач [5]. Основному стану системи відповідає функція без вузлів в середині інтервалу крайової задачі. Наявність вузлів в хвильових функціях основного (і єдиного) стану дейтрона може вказувати на існування певних незгодженостей в реалізації чисельних алгоритмів, які застосовуються в подібних задачах.

В [6] показано, що асимптотика компонент рішення системи рівнянь вже не визначається одним орбітальним числом L, як у випадку з розв'язками одиночного рівняння Шредінгера, а обумовлюється повним орбітальним моментом J і асимптотичною поведінкою тензорного потенціалу на малих відстанях, який забезпечує зв'язування рівнянь Шредінгера в систему. Тобто, у випадку зв'язаних каналів безумовне твердження «S-хвиля має асимптотику r, а D-хвиля r^3» не завжди може бути справедливим.

Дейтрон (повний момент J=1, сумарний спін нуклонів S=1) описується двокомпонентною хвильовою функцією

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{u(r)}{r}\Im^{M}_{101}(\theta,\varphi) + \frac{w(r)}{r}\Im^{M}_{121}(\theta,\varphi)$$

і системою зв'язаних рівнянь для радіальних функцій u і w

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dr^2} + \left(-k^2 - U_1(r)\right)\cdot u(r) = \sqrt{8}\cdot U_T(r)\cdot w(r) \\ \dfrac{d^2w}{dr^2} + \left(-k^2 - \dfrac{6}{r^2} - U_2(r)\right)\cdot w(r) = \sqrt{8}\cdot U_T(r)\cdot u(r) \end{cases},$$

де $\Im^{M}_{JLS}(\theta,\varphi)$ - спін-орбітальна складова; $u(r)$, $w(r)$ - радіальні функції для орбітального моменту L=0;2; U_1, U_2 - потенціали каналів L=0;2; U_3 - тензорна компонента NN-взаємодії; $k^2 = -\dfrac{2mE}{\hbar^2}$; $U_i(r) = \dfrac{2\mu}{\hbar^2}V_i(r)$; μ - приведена маса.

Відсутні вузли хвильової функції дейтрона в координатному представленні для Неймегенської групи потенціалів [7], для потенціалів Argonne v14 і v18 [8], для Паризького потенціалу [9], а також в

теоретико-польовому розгляді двонуклонних систем [10].

В свою чергу хвильова функція дейтрона в імпульсному представленні у науковій літературі (див. огляди [11, 12] та [13, 14]) представлена неоднозначно. Зокрема, в *S*- компоненти присутній надлишковий вузол в середині інтервалу значень імпульсу.

Розрахунки хвильової функції в координатному та імпульсному представленнях і параметрів дейтрона

При наших чисельних розрахунках асимптотика *S*- і *D*- компонент хвильової функції в координатному представленні визначається як орбітальним числом *L*, так і тензорною частиною потенціалу нуклон-нуклонної взаємодії. Знайдено енергію зв'язку та хвильові функції дейтрону для набору потенціалів з різними асимптотиками на початку координат. Розраховані хвильові функції дейтрона в конфігураційному представленні не містять лишніх вузлів (рис. 1-3). Потенціалами нуклон-нуклонної взаємодії слугували потенціал Юкави [15], несингулярний потенціал Ріда (Reid93) [16], потенціал Argonne v18 [8].

Потенціал Юкави був вибраний у вигляді суперпозиції центральних і тензорних сил [15]:

$$V = -22{,}7\frac{\exp(-2{,}12r/b_C)}{r/b_C} - 10{,}9\frac{\exp(-2{,}12r/b_T)}{r/b_T}S_{12}$$

де $b_C = 2{,}47\cdot 10^{-13}\,см; b_T = 3{,}68\cdot 10^{-13}\,см$, а потенціал в МеВ, r - координата. Тут b_C і b_T - приведені радіуси дії і тому їх можна порівняти з радіусом дії потенціалів прямокутної форми.

Було порівняно наші з іншими теоретичними розрахунками хвильових функцій дейтрона. Оцінені відхилення між отриманими чисельними результатами показали, що для потенціалу Ріда: $\chi^2(u(r))$=0,01284; $\chi^2(w(r))$=0,005583; для потенціалу Argonne v18: $\chi^2(u(r))$= 0,009923; $\chi^2(w(r))$= 0,008393.

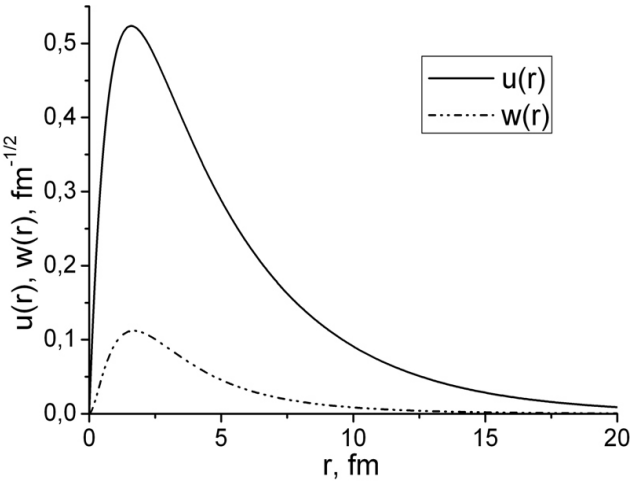


Рис. 1. Хвильова функція дейтрона в координатному представленні для потенціалу Юкави.

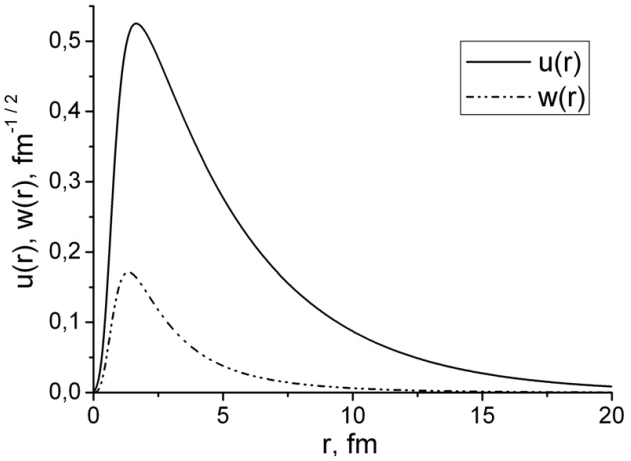


Рис. 2. Хвильова функція дейтрона в координатному представленні для потенціалу Ріда.

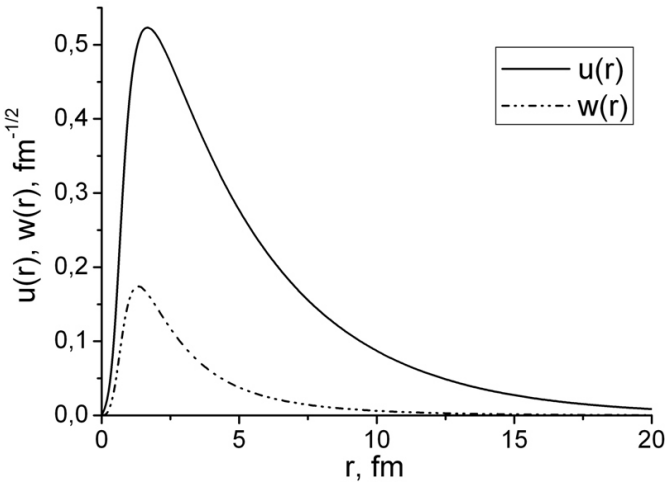


Рис. 3. Хвильова функція дейтрона в координатному представленні для потенціалу Argonne v18.

Згідно чисельно розрахованих хвильових функцій дейтрона в координатному представленні отримані його наступні параметри:

- радіус дейтрона r_d:

$$r_d = \frac{1}{2}\left\{\int_0^\infty r^2\left[u^2(r)+w^2(r)\right]dr\right\}^{1/2};$$

- електричний квадрупольний момент Q_d:

$$Q_d = \frac{1}{20}\int_0^\infty r^2 w(r)\left[\sqrt{8}u(r)-w(r)\right]dr$$

- магнітний момент:

$$\mu_d = \mu_s - \frac{3}{2}(\mu_s - \frac{1}{2})P_D;$$

- вклад D- стану P_D:

$$P_D = \int_0^\infty w^2(r)dr;$$

- асимптотика D/S- стану η.

Результати розрахунків параметрів дейтрона та їх порівняння з даними [2, 8, 13, 14, 16-19] приведено в таблиці 1. Розраховані нами параметри дейтрона добре узгоджуються з експериментальними і теоретичними результатами.

Представляє інтерес знаходження хвильової функція дейтрона в імпульсному представленні, оскільки з неї можна отримати параметри дейтрона, які можна порівняти з експериментальними даними.

Якщо нам відома хвильова функція дейтрона в координатному представлення, то можна отримати її в імпульсному представленні. Дане перетворення здійснюється за допомогою перетворення Ханкеля, яке пов'язує між собою радіальні частини хвильової функції $g_l(p)$ і $\chi_l(r)$, де p – імпульс, r - координата. Тоді імпульсні компоненти хвильової функції дейтрона:

$$u(p) = \int_0^\infty u(r)\, j_0(pr)dr;$$

$$w(p) = \int_0^\infty w(r)\, j_2(pr)dr,$$

де $j_0(pr)$ і $j_2(pr)$ – функції Бесселя нульового і другого порядку.

Розраховані хвильові функції дейтрона в імпульсному представленні не містять надлишкових вузлів (рис. 4). Розрахунки приведено в натуральних одиницях.

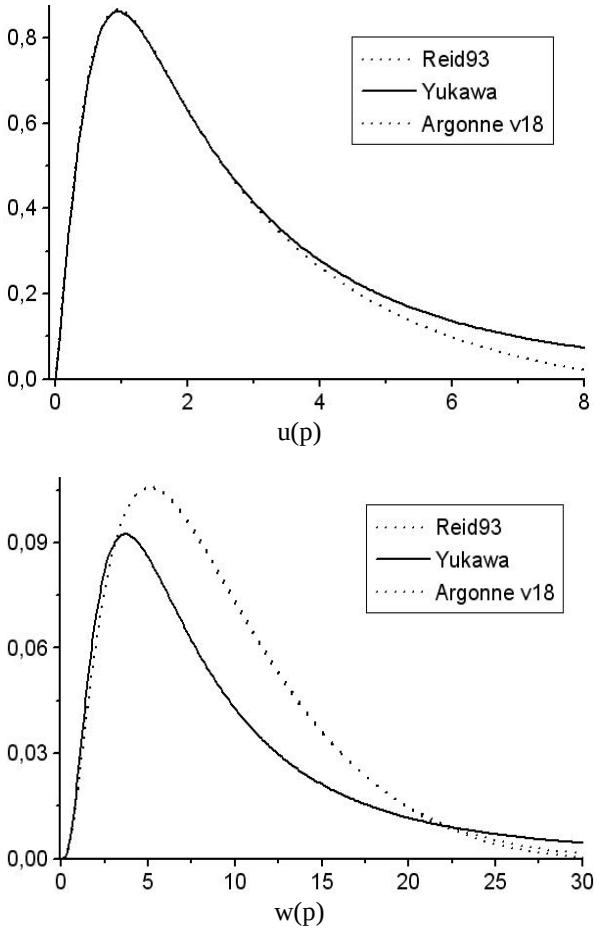


Рис. 4. Хвильова функція дейтрона в імпульсному представленні для потенціалів Юкави, Ріда і Argonne v18.

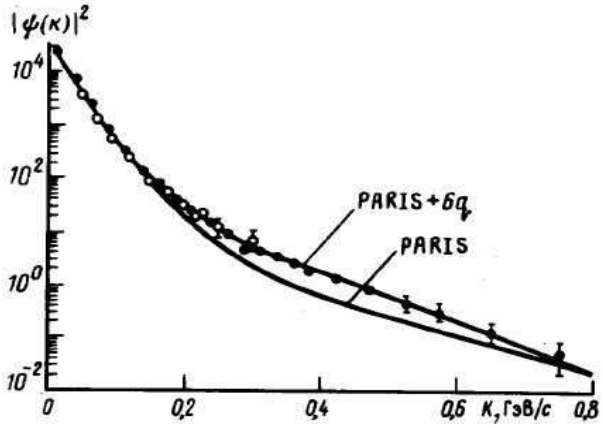
Імпульсний розподіл нуклонів у дейтроні

В останні десятиліття вивчення структури короткого діапазону атомних ядер привертають увагу як теоретиків, так і експериментаторів. Розподіл нерелятивістських нуклонів в ядрі може бути обчислений в задачі багатьох тіл за допомогою введення феноменологічного гамільтоніана. Імпульсний розподіл нуклонів у дейтроні n_d або квадрат хвильової функції дейтрона можна отримати шляхом рішення системи рівнянь Шредінгера для різних потенціалів NN-взаємодії. Причому, величина n_d :

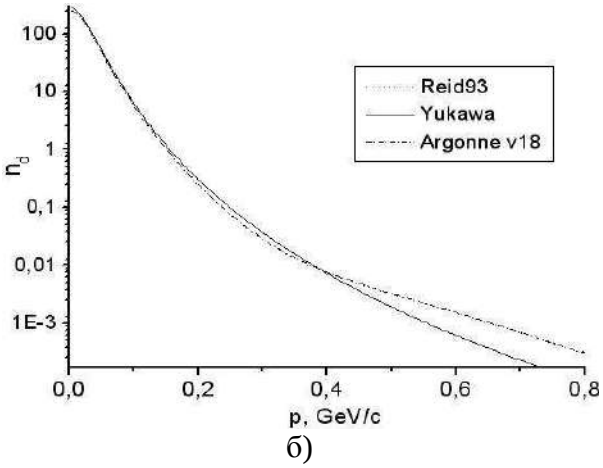
$$n_d = (\psi_d(p))^2 = (u(p))^2 + (w(p))^2 .$$

Експериментально ψ_d отримують з пружного *e-d* розсіювання і немає задовільного теоретичного опису цих даних при малих і помірних нуклонних імпульсах. Також дані про n_d можна отримати в експериментах по дейтрону: фрагментації $dp \to p^* X$ або напів інклюзивних $ed \to e^* pX$ процесах [20].

Розрахована величина імпульсного розподілу нуклонів у дейтроні (рис. 5) була порівняна з теоретичними й експериментальними (Paris, Paris+6q, Дубна, СЛАК) даними [21]. Розбіжності між даними при імпульсах 0,3-0,45 ГеВ/с може бути пов'язано з вторинними взаємодіями (віртуальний обмін мезоном).



а)



б)

Рис. 5. Імпульсний розподіл нуклонів у дейтроні n_d: а) – робота [21]; б) – наші розрахунки.

Вимірювання поляризаційних характеристик реакції фрагментації дейтрона *A(d,p)X* при проміжкових і високих енергіях залишається одним з основних інструментів для дослідження структури дейтрона. В рамках імпульсного представлення імпульсна залежність компонента тензора чутливості до поляризації дейтронів T_{20} повністю визначається хвильовою функцією, яка залежить тільки від імпульсу *p*:

$$T_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2\sqrt{2}u(p)w(p) - w(p)^2}{u(p)^2 + w(p)^2} .$$

Формула для T_{20} така ж сама, як і в моделі однонуклонного обміну [22], а також і в [23]. Розрахована нами величина T_{20} (рис. 6) з двома потенціалами добре корелює з результатами роботи [24].

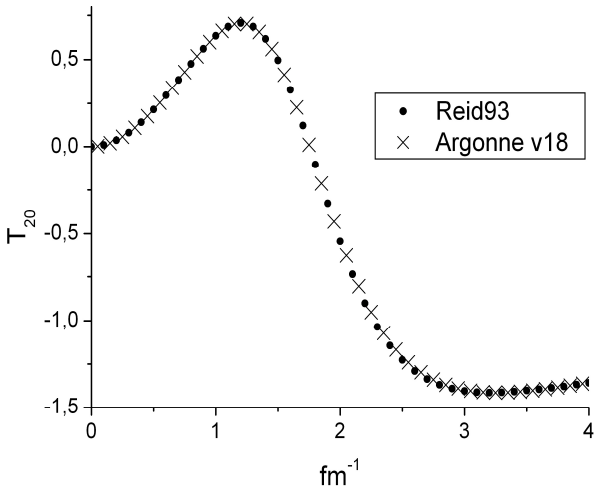


Рис. 6. Компонента тензора чутливості до поляризації дейтронів T_{20} для потенціалів Reid93 і Argonne v18.

Експериментально саму величину тензорної аналізуючої здатності A_{yy} можна розрахувати з чисел протонів n^+, n^- і n^0, зареєстрованих для різних мод поляризації пучка після поправки на мертвий час установки за допомогою виразу [25]:

$$A_{yy} = 2 \frac{p_z^-(n^+/n^0 - 1) - p_z^+(n^-/n^0 - 1)}{p_z^- p_{zz}^+ - p_z^+ p_{zz}^-} .$$

Тензорна аналізуюча здатність A_{yy} в імпульсному представленні може бути розрахована теоретично по наступній формулі [26]:

$$A_{yy} = \frac{T_{00}^2 - T_{11}^2 + 4r^2 T_{10}^2}{T_{00}^2 + 2T_{11}^2 + 4r^2 T_{10}^2} ,$$

де $T_{ij}(p/2)$ – амплітуди, які визначаються за допомогою хвильових функцій $u(r)$ і $w(r)$ наступним чином:

$$T_{00} = S_0(q/2) + \sqrt{2}S_2(q/2),$$

$$T_{11} = S_0(q/2) - \frac{1}{\sqrt{2}}S_2(q/2),$$

$$T_{10} = \frac{i}{\sqrt{2}}\int_0^\infty \left(u^2(r) - \frac{w^2(r)}{2}\right) j_0(rq/2)dr + \\ + \frac{i}{2}\int_0^\infty w(r)\left(u(r) + \frac{w(r)}{\sqrt{2}}\right) j_2(rq/2)dr,$$

де S_0 і S_2 – сферичний і квадрупольний формфактори дейтрона:

$$S_0(q/2) = \int_0^\infty (u^2(r) + w^2(r))\, j_0(rq/2)dr,$$

$$S_2(q/2) = \int_0^\infty 2w(r)\left(u(r) - \frac{1}{2\sqrt{2}}w(r)\right) j_2(rq/2)dr.$$

Розрахована нами величина A_{yy} для потенціалів Reid93 і Argonne v18 (рис. 7) співрозмірна з результатами [27] для Паризького і Боннського потенціалів.

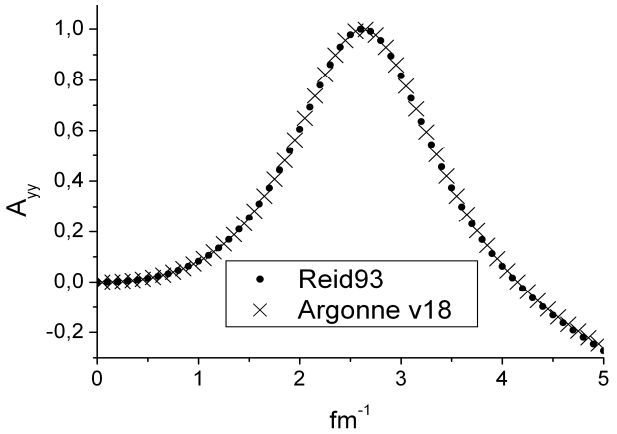


Рис. 7. Тензорна аналізуюча здатність A_{yy} для потенціалів Reid93 і Argonne v18.

Висновки

Для трьох потенціалів чисельно розраховані хвильові функції дейтрона в імпульсному представленні, які не містять лишніх вузлів.

Порівняно отримані параметри дейтрона з раніше опублікованими.

По отриманих хвильових функціях розраховано імпульсний розподіл нуклонів у дейтроні n_d, компоненту тензора чутливості до поляризації дейтронів T_{20}, тензорну аналізуючу здатність A_{yy}.

Порівнюються отримані нами результати для дейтрона (n_d, T_{20}, A_{yy}) з опублікованими експериментальними і теоретичними.

Таблиця 1

Параметри дейтрона для різних потенціалів

Модель	E_d (MeV)	P_D (%)	r_m (fm)	Q_d (fm^2)	μ_d
CD-Bonn [2]	2.224575	4.85	1.966	0.270	-
RSC [17]	2.22461	6.47	1.957	0.2796	0.8429
Moscov99 [17]	2.22452	5.52	1.966	0.2722	0.8483
Reid93 [13,16]	2.224575	5.699	1.969	0.2703	0.8853
Nijm93 [13,16]	2.224575	5.755	1.966	0.2706	0.8842
DB(NN only) [18]	2.22454	5.42	2.004	0.286	0.8489
DB (NN +6q) [18]	2.22454	5.22	1.972	0.275	0.8548
Idaho N^{3}LO [19]	2.224575	4.51	1.975	0.275	-
Argonne v18 [8]	2.22457	5.76	1.967	0.270	0.847
Експеримент [14]	2.22456612(48)	-	1.975(3)	0.2859(3)	0.8574382284(94) μ_N
Розрахунки					
Reid93	2.22497	5.699	1.96771	0.27021	0.847331
Yukawa	2.22852	3.717	2.04003	0.30968	0.858624
Argonne v18	2.22629	5.758	1.96609	0.26944	0.846996

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Machleidt R. The nuclear force in the third millennium // Nucl. Phys. A. - 2001. – Vol. 689. - P. 11-22.
2. Machleidt R. High-precision, charge-dependent Bonn nucleon-nucleon potential // Phys. Rev. C. - 2001. – Vol. 63. - P. 024001.
3. Kukulin V.I., Pomerantsev V.N., Faessler A. et al. Moscow-type NN-potentials and three-nucleon bound states // Phys. Rev. C. - 1998. – Vol.57. – P. 535-554.
4. Arnold R.G., Carlson C.E., Gross F. Elastic electron-Deuteron Scattering at High-Energy // Phys. Rev. C. – 1980. – Vol. 21. – P. 1426-1451.
5. Курант Р., Гильберт Д. Методы математической физики. - М: Госиздат, 1951.
6. Гайсак І., Жаба В. Про вузли хвильової функції дейтрона // Вісник Львівського університету. Серія Фізика. – 2009. – №. 44. – С. 8–15.
7. Swart de J.J., Klomp R.A.M.M., Rentmeester M.C.M. et al. The Nijmegen Potentials // Few-Body Systems Suppl. – 1995. – Vol. 8. – P. 438-447.
8. Wiringa R.B., Stoks V.G.J., Schiavilla R. Accurate nucleon-nucleon potential with charge-independence breaking // Phys. Rev. C. – 1995. – Vol. 51. – P. 38-51.
9. Lacombe M., Loiseau B., Richard J.M. et al. Parametrization of the Paris N-N potential // Phys. Rev. C. – 1980. – Vol. 21. – P. 861–873.
10. Dubovyk E.O. A field-theoretical treatment of two-nucleon systems: nucleon-nucleon scattering and deuteron properties // Nucl. Phys. At. Energy – 2010. – Vol. 11 – Iss. 4. - P. 373-378.
11. Браун Дж.Е., Джексон А. Д. NN–взаимодействия. — Пер. с англ. — М.: Атомиздат, 1979. - 248 с.
12. Браун М.А., Токарев М.В. Релятивистское описание дейтрона и процессов с его участием в рамках ковариантного подхода в переменных светового конуса // ЭЧАЯ. – 1991. – Том 22. – Выпуск № 6. – С. 1237-1291.
13. Nucleon-Nucleon potential models [Електрон. ресурс]. – Режим доступу: http://nn-online.org/
14. Garcon M., Van Orden J.W. The deuteron: structure and form factors // Adv.Nucl.Phys. – 2001. – Vol. 26 – P.293-378.
15. Блатт Дж., Вайскопф В. Теоретическая ядерная физика. — М.: ИЛ, 1954. – 600 с.
16. Stoks V.G.J., Klomp R.A.M., Terheggen C.P.F. et al. Construction of high quality NN potential models // Phys. Rev. C. – 1994. – Vol. 49. – P. 2950–2962.
17. Kukulin V.I., Pomerantsev V.N., Kaskulov M. et al. The properties of the three-nucleon system with the dressed-bag model for NN interaction: I. New scalar three-body force // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. - 2004. – Vol. 30. - P. 287.
18. Kukulin V.I., Obukhovsky I.T., Grabmayr P. et al. Isoscalar short-range current in the deuteron induced by an intermediate dibaryon // Phys. Rev. C. - 2006. – Vol. 74. - P. 064005.
19. Machleidt R., Entem D.R. Chiral effective field theory and nuclear forces // Phys.Rept. - 2011. – Vol. 503. - P. 1-75.
20. Illarionov A.Yu., Lykasov G. I. On deuteron structure at small N - N distances // Acta Physica Slovaca – 2002. – Vol. 52. – P. 235-240.
21. Аблеев В.Г., Воровьев Г.Г., Визирева Л.И. и др. Определение параметров шестикварковой компоненты дейтрона // Письма в ЖЭТФ. – 1983. – Том 37. – Выпуск № 4. – С. 196-198.
22. Карманов В.А. Поляризационные явления в упругом pd-рассеянии назад при энергии в области 1 ГэВ // ЯФ. – 1981. – Том 34. – Выпуск № 4(10). – С. 1020-1027.
23. Vasan S.S. Deuteron spin alignment in high-energy elastic proton-deuteron backscattering // Phys. Rev. D. – 1973. – Vol. 8. – P. 4092-4097.
24. Ladygin V.P., Uesaka T., Saito T. et al. Measurement of the tensor analyzing power T_{20} in the dd->^{3}Hen and dd->^{3}Hp at intermediate energies and at zero degree // Phys. Lett. B. – 2004. – Vol.598. – P. 47-54.
25. Azhgirey L.S., Afanasiev S.V., Isupov A.Yu. et. al. Measurement of the

tensor Ayy and vector Ay analyzing powers of the deuteron inelastic scattering of beryllium at 5.0 GeV/c and 178 mrad // Phys.Atom.Nucl. – 2005. – Vol. 68. – P. 991-998.
26. Ладыгин В.П., Ладыгина Н.Б. Поляризационные эффекты в неупругом рассеянии дейтронов (d,d')X в области возбуждения барионных резонансов // ЯФ. – 2002. – Том 65. – Выпуск № 1. – С. 188-195.
27. Ladygin V.P., Azhgirey L.S., Afanasiev S.V. et al. Tensor Ayy and Vector Ay Analyzing Powers of the (d,p) and (d,d) Reactions at 5 Gev/c and 178 MR // arXiv:nucl-ex/0412020.

Стаття надійшла до редакції 28.11.2013

I.I. Haysak, V.I. Zhaba
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

DEUTERON: WAVE FUNCTION AND PARAMETERS

It is calculated wave function of a deuteron in coordinate and pulse representations. The received parameters of a deuteron are compared to the earlier published. On received wave functions are calculated pulse distribution of nucleons in a deuteron, to a component of a tensor of sensitivity to polarization of deuterons, tensor analyzing ability.

Key words: deuteron, wave function, potential, parameter, knot.

И.И. Гайсак, В.И. Жаба
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ДЕЙТРОН: ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ И ПАРАМЕТРЫ

Рассчитано волновую функцию дейтрона в координатном и импульсном представлениях. Сравнены полученные параметры дейтрона с ранее опубликованными. По полученным волновым функциям рассчитаны импульсное распределение нуклонов в дейтроне, компоненту тензора чувствительности к поляризации дейтронов, тензорную анализирующую способность.

Ключевые слова: дейтрон, волновая функция, потенциал, параметр, узел.

УДК 537.525:539.19

Л.В. Месарош, О.К. Шуаібов, М.П. Чучман
Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000
e-mail: liviamesarosh@gmail.com

ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ ВОДНОГО РОЗЧИНУ СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ

Наведено методику визначення обертової та коливної температури в тліючому розряді у повітрі атмосферного тиску для катоду на основі дистильованої води та розчинів сірчанокислого алюмінію різної концентрації в дистильованій воді. Представлено залежності температури електронів, обертової та коливної температури від величини струму розряду.

Ключові слова: тліючий розряд, розчин сульфату алюмінію, дистильована вода, спектри випромінювання, температура електронів, обертова та коливна температура.

Вступ

Проведені дослідження неперервних тліючих розрядів з рідинними електродами у повітрі недостатні, щоб пояснити всю сукупність явищ, які відбуваються в позитивному стовпі, а також в приелектродних областях розряду [1]. Такі плазмоутворення широко використовуються в мікроелектроніці і є унікальними об'єктами для комплексного вивчення фізико-хімічних явищ, що відбуваються в молекулярних газах. Властивості таких систем залежать не лише від властивостей рідинних електродів, але і від тиску і складу газової фази. Наявність експериментальних даних про такі системи «плазма-рідинний електрод» на разі обмежена.

Характеристики і параметри подібних розрядів на основі розчинів NaCl, KCl, LiCl, H_2SO_4 в дистильованій воді ретельно досліджувались в [2], але відсутні праці, де проводилися б дослідження розряду з рідким електродом на основі водного розчину $Al_2(SO_4)_3$. Це стримує розвиток технологій синтезу наноструктур на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3), оскільки одним із сучасних застосувань тліючого розряду з рідинними електродами є одержання наночастинок оксидів металів [3].

Метою роботи було дослідження параметрів плазми тліючого розряду атмосферного тиску в повітрі з рідким катодом на основі розчину сульфату алюмінію в дистильованій воді.

Техніка та методика експерименту

Тліючий розряд запалювався у кюветі, виготовленій з оргскла; одним електродом служила голка з міді, а другим – поверхня розчину $Al_2(SO_4)_3$. Контрольні експерименти були виконані над поверхнею дистильованої води. Дослідження проводилися при відстані між металевим електродом і поверхнею розчину h = 8 мм, товщина шару водного розчину сірчанокислого алюмінію становила 2 мм.

Для живлення розряду був використаний високовольтний випрямляч (U = 1-25 кВ; I = 1-100 мА). Реєстрація спектрів здійснювалася в області 250-450 нм за допомогою монохроматора МДР-2, фотопомножувача ФЕУ-106, підсилювача У5-9 та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача та ЕОМ Pentium-2 [4]. Розшифровка спектрів проводилась за допомогою довідника [5].

Інтенсивність випромінювання молекул визначає заселеності їх рівнів. Заселеності електронно-коливно-обертових рівнів при термодинамічній рівновазі підлягають розподілу Больцмана:

$$N_1g_2/N_2g_1=\exp((E_2-E_1)/kT). \quad (1)$$

Для переходів у межах однакових електронних та коливних станів можемо розглядати співвідношення заселеностей обертових рівнів, а для переходів у межах

однакових електронних станів – співвідношення заселеностей коливних рівнів. З експериментальних даних можемо одержати значення інтенсивності та частоти випромінювання. Для значення імовірності переходів відомий вираз [6]:

$$A_{ik}=64\pi^4\nu^3|P_{ik}|^2/(3hc^3), \qquad (2)$$

де P_{ik}- дипольний момент переходу i-k.

З точки зору квантової механіки дипольний момент переходу являє собою амплітуду матричного елементу дипольного моменту взятого по хвильовим функціям початкового і кінцевого стану:

$$P_{ik}=\int\psi_i(x)P(x)\psi_k(x)dx, \qquad (3)$$

де x – сукупність координат, від яких залежить хвильова функція і дипольний момент. Виразивши хвильову функцію в залежності від обертового (v) та коливного (J) квантових чисел, дипольний момент можемо виразити в виді:

$$|P_{ik}|^2=|P|^2q_{v'v''}S_{J'J''}, \qquad (4)$$

де P – усереднене значення дипольного моменту для даних електронних станів, $q_{v'v''}$ – фактор Франка-Кондона, $S_{J'J''}$ – фактор Хенля-Лондона. Для електронно-коливних переходів фактор Франка-Кондона розраховано для багатьох молекул, його значення можна знайти у довіднику [7]. Численні експериментальні та теоретичні роботи з цього питання вказують на можливість використання спрощених методів визначення обертової температури, яка при атмосферному тиску відповідає температурі газу. Так, для обертової структури R гілки електронно-коливного переходу другої позитивної системи молекули азоту 337,13 нм можна виділити область, де вплив інших гілок незначний, а J>>1. В таких умовах з експериментальних даних можна знайти значення інтенсивностей для відповідних довжин хвиль [8], а імовірність обертового переходу ($S_{J'J''}$) в межах електронних станів П-П пропорційна J [9]. Внаслідок того, що обертові переходи добре проявляються, вплив фону незначний, використовуючи обертову R гілку електронно-коливного переходу 337,13 нм $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$ N_2 можемо розрахувати обертову температуру молекул азоту. Таким чином, формули для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та енергії обертових станів наступні: $\ln(N_o/g_o)=\ln(I\lambda^4/(J(2J+1)))$, $E_o\approx B_eJ(J+1)$, де B_e – обертова стала для заданого електронного стану. В розрахунках використані значення J=14-17, B_e=1,825 $см^{-1}$ [8].

Для визначення обертової температури радикалів гідроксилу використано розподіл заселеностей обертових станів для J=14-17 згідно P гілки коливного переходу (0-0) $A^2\Sigma+$-$X^2\Pi_i$ OH [10]. Для значень J>>1 фактор Хенля-Лондона для переходів у межах електронних станів Σ-П пропорційний до значень J/2 [9]. Формула для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та обертова стала наступні: $\ln(N_o/g_o)=\ln(2I\lambda^4/(J(2J+1)))$, B_e=17,35 $см^{-1}$ [9]. Обертова структура електронно-коливного переходу $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$ N_2 та $A^2\Sigma+(v=0) \rightarrow X^2\Pi_i(v=0)$ OH представлені у [10].

Беручи інтеграл по інтенсивності коливного переходу та табличні значення факторів Франка-Кондона ($q_{v'v''}$), знаходимо заселеність коливного рівня:

$$\ln(N_к/g_к)=\ln(I\lambda^4/q_{v'v''}). \qquad (5)$$

Статвага коливного стану рівна 1, а енергія такого стану визначається згідно формули:

$$E_к=w_e(v+1/2)-x_ew_e(v+1/2)^2, \qquad (6)$$

де w_e – енергія коливального кванта, x_ew_e – постійна ангармонізму. Для стану $C^3\Pi_u$ N_2 w_e = 2047 $см^{-1}$, x_ew_e = 28,4 $см^{-1}$, а для $A^2\Sigma+$ OH w_e = 3184 $см^{-1}$, x_ew_e = 97,8 $см^{-1}$ [7].

Електронна температура плазми розряду була розрахована на основі відношення інтенсивності спектральних ліній водню H_α та H_β. Константи для обчислень представлені у таблиці 1.

Параметри розряду

Як випливає з рис. 1, найвище значення електронної температури плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та одновідсоткового водного розчину сірчанокислого алюмінію $Al_2(SO_4)_3$

досягалося при струмі розряду 12 мА. Судячи з рис. 1 видно, що температура електронів за характером зміни від струму розряду для 10 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ веде себе протилежно до поведінки відповідної залежності при використанні дистильованої води. Температура електронів була подібною для трьох досліджуваних рідин лише в діапазоні струму розряду 20-24 мА, де значення T_e складало (0,21-0,22) еВ.

Таблиця 1

Спектроскопічні константи для H_α та H_β

λ, нм	Перехід	g	A,10^7 c^{-1}	k_λ	$E_в$, еВ
486,1	$2p\ ^2P^0_{3/2}–4d\ ^2D_{5/2}$	6	2,0625	77,9	12,7485
656,3	$2p\ ^2P^0_{3/2}–3d\ ^2D_{5/2}$	6	6,4651	7	12,0875

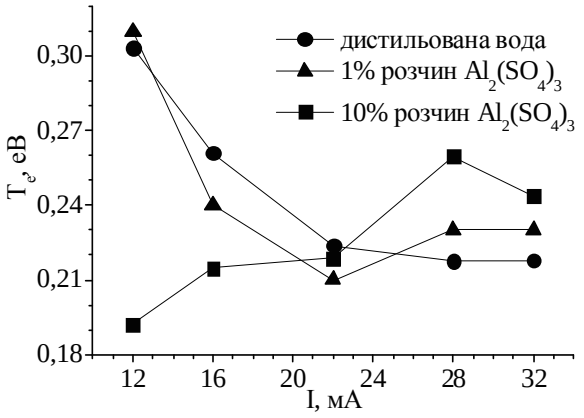


Рис. 1. Залежність температури електронів від струму в тліючому розряді.

З рис. 2.а, випливає, що коливна температура плазми розряду визначена за інтенсивністю смуг N_2 для катоду на основі дистильованої води зростає (0,15-0,33) еВ із ростом струму розряду, для 1 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ на проміжку (12-22) мА спадає, приймаючи значення (0,27-0,17) еВ, а далі при (22-32) мА спостерігається незначний ріст. У випадку 10 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ коливна температура знаходилась у межах 0,2-0,3 еВ.

З аналізу рис. 2 можна судити про те, що коливна температура визначена на основі смуг ОН була дещо вищою, ніж на основі смуг молекули N_2. Звідси випливає, що радикали гідроксилу знаходяться в більш гарячій ділянці розряду ніж молекули нітрогену. Коливна температура плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та 10 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ на проміжку (12-32) мА зростала, приймаючи значення до 0,4 еВ.

Коливна температура плазми розряду для катоду на основі 1 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ має дещо специфічну поведінку: після різкого спаду (0,5-0,34) еВ спостерігався повторний ріст до 0,5 еВ.

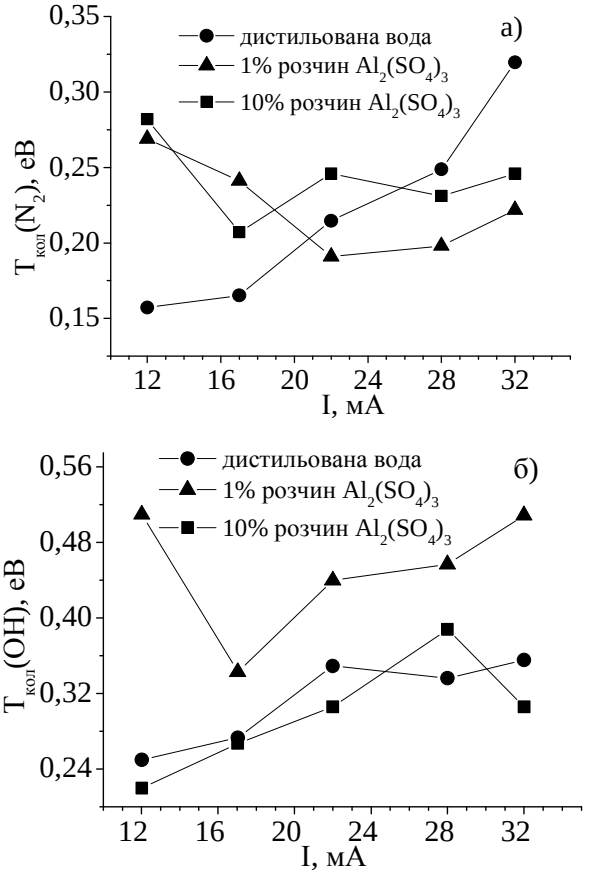


Рис. 2. Залежність коливної температури визначеної на основі смуг: а) N_2, б) ОН, від струму в тліючому розряді.

На рис. 3 представлена обертова температура, визначена на основі смуг N_2, яка знаходиться в межах 0,034-0,05 еВ, а визначена на основі смуг ОН: 0,18-0,38 еВ.

У праці [10] експерименти були виконані з мідним анодом і водним катодом, при h=5 мм, коливна температура визначена на основі смуг ОН зростала зі струмом 15-50 мА від 0,17-0,26 еВ, а на основі смуг

молекули N_2 складала 0,36 еВ, температура газу складала 0,15 еВ і не залежала від струму розряду.

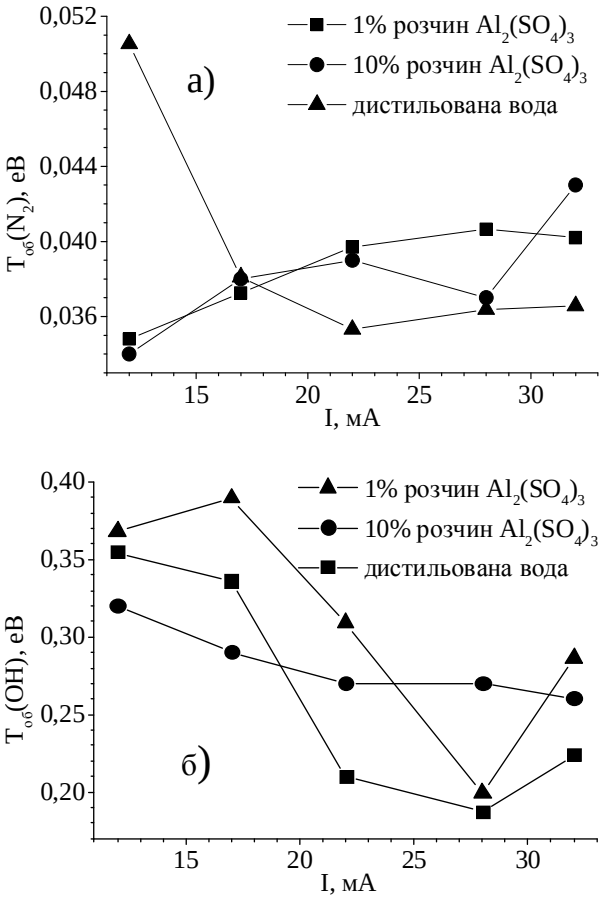


Рис. 3. Обертова температура: а) визначена на основі смуги N_2, б) на основі смуг ОН.

У праці [11] запропоновано методику визначення температур $T_{кол}$, $T_{об}$ у розряді атмосферного тиску використовуючи моделювання випромінювання смуг ОН, N_2, N_2^+. Отримано параметри тліючого розряду з рідким катодом на основі дистильованої води та мідним анодом. Температура електронів визначена за випромінюванням міді та водню складає T_e (H)=0,37 еВ та T_e (Cu)=0,62 еВ при струмі розряду 200 мА. Випромінювання смуг ОН (А-Х) вказує на коливну температуру 0,33 еВ. Випромінювання N_2, N_2^+ відповідає коливній температурі 0,34 еВ.

Висновки

Приведено методику визначення електронної, коливної та обертової температур. Значення електронної температури T_e (знайдене на основі спектральних ліній H_α, H_β) плазми розряду для катоду на основі дистильованої води, 1 та 10% розчину $Al_2(SO_4)_3$ змінювалося в межах (0,19-0,31) еВ. До 22 мА для розчинів більшої концентрації T_e менша ніж для води, а після – навпаки. Коливна температура, визначена на основі смуг N_2, знаходилася в межах 0,15-0,33 еВ, а визначена на основі смуг ОН – 0,22-0,5 еВ. Обертова температура, визначена на основі смуг N_2, знаходилася в межах 0,034-0,05 еВ, а визначена на основі смуг ОН – 0,18-0,38 еВ. Отримані результати дають змогу прогнозувати покращення плазмо- та електрохімічних процесів за участю гідроксильних груп.

Робота виконана за підтримки державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України, Державного Фонду Фундаментальних Досліджень України, грант Ф54.1/030.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Никифоров А.Ю. Плазменное распыление молекул воды из жидкой фазы ионами низкой энергии 50-500 эВ // Химия высоких энергий. – 2008. - Т.42, № 3. – С. 272-276.
2. Воробьёв Е.А. Хлюстова А.В. Изменение реологических и диэлектрических свойств раствора LiCl под действием тлеющего разряда // V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». 16-19 ноября 2010.: тезисы докладов. Иваново, Россия. – 2010. – 61 с.
3. Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин М.Ф. Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел // Казань: Изд. Казанского университета. –2006. – 446 с.
4. Месарош Л.В., Чучман М.П., Шуаібов О.К. Вивчення розряду над поверхнею води // ІЕФ Тез. допов. Міжн. конф. Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії. Ужгород. – 2012. – С. 70-71.
5. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. – М.: Изд.

иностранной литературы. – 1949. - 248 с.
6. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия // М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
7. Кузьменко Н.Е Кузнецова Л.А., Кузякин Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул // М: Изд. МГУ, 1984 – 345с.
8. Радциг А.А. Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник // М.: Энергоатомиздат, 1986. - 344 с.
9. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Мир. – 1971. – 552 с.
10. De Izarra G. Cormier J. New methods to determine temperatures from UV OH spectrum // J. Phys. D: Appl. Phys. -2013. – V. 46. – 105503 (17p).
11. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. et al. Characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode // Proceedings of the V International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry, September 3-8, 2008. - Ivanovo, Russia.- P. 151- 155.
12. Присяжневич І.В., Черняк В.Я., Ольшевський С.В., Соломенко К.В. Методика визначення температур заселення коливальних та обертальних рівнів молекул в плазмі газових розрядів атмосферного тиску // Український фізичний журнал. – 2010. – Т. 55, № 10. – P. 1096-1104.

Стаття надійшла до редакції 30.08.2013

L.V. Mesarosh, A.K. Shuaibov, M.P. Chuchman
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

PARAMETERS OF A GLOW DISCHARGE PLASMA ABOVE SURFACE OF THE ALUMINIUM SULFATE AQUEOUS SOLUTION

The methods of determination of the rotational and vibrational temperature of atmospheric pressure glow discharge for the cathode on the basis of distilled water and aqueous solutions of the aluminium sulphate salt with different concentration are described. The dependence of electron temperature and the rotational and vibrational temperature on discharges current are presented.

Keywords: glow discharge, aqueous solution of aluminium sulfate, distilled water, temperature of electrons, emission spectra, rotational and vibrational temperature**.**

Л.В. Месарош, А.К. Шуаибов, М.П. Чучман
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

Приведены методики определения вращательной и колебательной температуры в тлеющем разряде атмосферного давления для катода на основе дистиллированной воды и водных растворов сернокислого алюминия разной концентрации. Представлены зависимости температуры электронов, вращательной и колебательной температуры от значения тока разряда.

Ключевые слова: тлеющий разряд, водный раствор сульфата алюминия, дистиллированная вода, спектры излучения, температура электронов, вращательная и колебательная температура.

УДК 502.62

О.М. Конопльов, В.В. Кузьма, І.Є. Митропольський, В.С. Буксар
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail:mitropolija@mail.ru

АДАПТАЦІЯ МЕТОДУ ІОННО-ФОТОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ДО ЕКОЛОГІЧНОГО МОНІТОРИНГУ

Визначено місце іонно-фотонної спектроскопії в одержанні первинних даних екологічного моніторингу. Зокрема, знайдено основні кількісні характеристики методу (граничні концентраційні чутливості, концентраційні чутливості експериментальної реалізації методу та границі виявлення домішок) для випадків аналізу ґрунтів на валовий вміст і вміст рухомих форм важких металів, а також аналізу поверхневих вод на вміст цих елементів. Встановлено, що іонно-фотонна спектроскопія переважає нині вживані оптичні методи за чутливістю до важких металів.

Ключові слова: іонно-фотонна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія, важкі метали, границя виявлення домішки, ґрунт.

Вступ

Кількісний вміст забруднювачів при екологічному моніторингу навколишнього середовища визначають різними методами [1-3]. Проте жоден з них не може вважатися універсальним: кожен має свої переваги і недоліки, є придатним лише для певних об’єктів дослідження. Тому для вирішення прикладних технологічних задач екологічної безпеки актуальним є, як використання декількох взаємно доповнюючих методик, так і пошук та впровадження нових методів. Найбільш висока концентраційна чутливість елементного аналізу притаманна методам, які поєднують зондування поверхні іонними пучками та визначення коефіцієнту розпорошення тієї чи іншої домішки, що рівнозначне визначенню дольової концентрації домішок. Такими способами є вторинна іонна мас-спектроскопія (ВІМС), іонно-фотонна спектроскопія (ІФС), допплерівська томографія (ДТ) і допплерівська томографія з лазерним збудженням (ДТЛЗ). ВІМС вже успішно застосовується для дослідження поведінки катіонів важких металів (ВМ) у ґрунтах, аналізу нафти і нафтопродуктів в оточуючому середовищі, слідових кількостей вживаних хімічних засобів (наприклад, пестицидів) в харчових продуктах [4, 5], тощо. Що стосується комплексу оптичних методів ІФС, то зроблені перші кроки до застосування їх в технології екологічного моніторингу [6, 7]. Суттєвою перевагою ІФС перед найбільш поширеними в екологічних дослідженнях методами, такими як атомно-абсорбційна та атомно-емісійна спектроскопії (ААС та АЕС), є відсутність матричних ефектів. Останні зумовлені впливом на аналітичний сигнал природи матриці досліджуваного зразка, який не усувається корекцією фона і негативно впливає на точність та достовірність аналізу [1, 3]. Окрім того, методи кількісного елементного аналізу, які атестовані для екологічного моніторингу, потребують використання еталонних зразків. Приготування еталонів значно сповільнює, здорожчує і ускладнює, а в деяких випадках навіть унеможливлює процес аналізу. Для здійснення високочутливого кількісного безеталонного елементного аналізу об’єктів довкілля (ґрунтів, вод, сільськогосподарської продукції, відходів виробництва, тощо) перспективним може стати метод ДТЛЗ, який ґрунтується на вимірюванні диференційних характеристик потоку вторинних частинок, збуджених лазерним променем із заданими параметрами [8]. Перший етап впровадження ДТЛЗ в практику екологічного моніторингу базується на адаптації його спрощеного варіанту, а саме ІФС. Він зводиться до

теоретичної і апаратурної реалізації методу щодо здійснення аналізу складових навколишнього середовища на вміст техногенно розсіяних елементів, зокрема ВМ. Отже, мета роботи полягала у з'ясуванні на кількісному рівні аналітичних можливостей методу ІФС для визначення вмісту ВМ в ґрунтах і поверхневих водах. Метрологічні характеристики визначались для Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, тобто небезпечних ВМ, імпактне техногенне надходження яких у природні ландшафти Закарпаття, згідно пошукових експериментів [6], є суттєвим і потребує контролю.

Обґрунтування методу ІФС до елементного аналізу ґрунтів та поверхневих вод

Фізичні основи методу [9] ґрунтуються на властивості розпорошених, розсіяних або десорбованих в збудженому стані атомів, іонів, молекул, кластерів ідентифікованих елементів, які утворюються під дією іонного пучка на поверхню, селективно емітувати фотони певних довжин хвиль, визначених для кожного елемента. Елементний аналіз методом ІФС зазвичай виконують за характеристичними лініями, що належать розпорошеним збудженим атомам. При розпорошенні іонами з енергією 1-30 кеВ багатокомпонентних об'єктів, якими є ґрунт та сухий залишок поверхневих вод (про підготовку таких мішеней йдеться нижче), передбачається, що розпорошені атоми вилітають тільки з верхнього моношару і їх втрата не впливає на розподіл атомів в нижніх моношарах мішені. Тобто, необхідно створити такі експериментальні умови, коли при незначній об'ємній дифузії в ході бомбардування іонами встановиться рівноважний режим, при якому склад розпорошеної речовини ідентичний об'ємному. Досліджувані мішені складаються з різних атомів із дольовими концентраціями і-го сорту в об'ємі

$$c_i^v = C_i^v/C^v, \quad \sum c_i^v = 1 \qquad (1)$$

і на поверхні

$$c_i^s = C_i^s/C^s, \quad \sum c_i^s = 1, \qquad (2)$$

де C^v, C^s – загальна кількість атомів на одиницю об'єму і на одиницю площі поверхні. Тоді кінетичне рівняння частинок і-го сорту у верхньому моношарі записується у вигляді:

$$dc_i^s/dt = - P_i c_i^s + c_i^v \sum P_j c_j^s , \qquad (3)$$

де P_i – імовірність відльоту частинок і-го сорту з поверхні. Перший доданок в рівнянні (3) описує потік відлітаючих частинок і-го сорту, а другий – число часток j-го сорту, що з'являються у верхньому моношарі внаслідок того, що після емісії атома будь-якого сорту з поверхні їм стає атом і-го сорту із нижнього шару з відносною імовірністю, рівною дольовій об'ємній концентрації c_i^v. У результаті розв'язку системи рівнянь типу (3) для багатокомпонентної мішені отримуємо:

$$c_{i,st}^s = c_i^v/P_i\tau_{st}, \ i = 1....K, \ \tau_{st} = \sum c_i^v/P_i \qquad (4)$$

Фізичний зміст цих виразів полягає в тому, що при стаціонарному режимі розпорошення поверхнева концентрація тих атомів вище, для яких більше об'ємна концентрація c_i^v і менша імовірність P_i їх іонно-стимульованої емісії. За відомих поверхневих концентрацій c_i^s компонентів величина потоку атомів і-го сорту визначається виразом

$$I_i(t) = P_i c_i^s(t) C^s. \qquad (5)$$

Із збільшенням часу бомбардування $c_i^s(t)$ прагне до стаціонарного значення $c_{i,st}^s$. Потік розпорошених атомів, як випливає з (5), також прагне до стаціонарного значення:

$$I_{i,st} = c_i^v C^s/\tau_{st}. \qquad (6)$$

Оскільки τ_{st} однаково для всіх сортів атомів, то процентний склад стаціонарного потоку розпорошених атомів не залежить від імовірностей розпорошення і визначається тільки початковим складом мішені. Отже, потік усіх розпорошених атомів, і відповідно, утворених з них збуджених атомів адекватно представляє склад вихідного матеріалу мішені.

Апаратурна реалізація методу

Методики підготовки зразків ґрунту і води до аналізу. Процедури попереднього відбору зразків ґрунту і води з урбанізованих територій (поблизу м. Ужгород) відповідали прийнятим стандартам [14, 15]. Проби відібрано з ділянок вздовж автошляхів. Нами розроблено 3 методики перетворення відібраних зразків ґрунту і поверхневих вод на мішені, придатні для дослідження методами ІФС і ДТ в умовах високого вакууму. Одна із методик передує аналізу вказаними методами валових концентрацій ВМ в ґрунтах, друга – визначенню вмісту в ґрунтах рухомих форм ВМ і третя – знаходженню концентрацій ВМ в поверхневих водах. За першою методикою зразок ґрунту попередньо піддавали процедурі мінералізації наявної в ньому органіки в муфельній пічці. Наступне його ретельне перемішування забезпечувало максимальну однорідність оточення атомів ВМ в матеріалі і, відповідно, відтворюваність та повторюваність результатів аналізу. Далі матеріал пресували (під тиском 200 кг/см^2) в таблетку розміром 10×10×3 мм^3. За другою методикою зразок ґрунту, призначений для визначення в ньому вмісту рухомих форм важких металів, попередньо піддавали відомій процедурі хімічного екстрагування ВМ [1], що знаходяться у таких формах. Одержану кислотну витяжку ВМ випаровували і мінералізували до отримання сухого залишку, з якого формували мішень. Третя методика для знаходження концентрацій ВМ в поверхневих водах мала відміну від попередньої лише в тому, що замість кислотної витяжки ВМ застосовувався сам досліджуваний зразок води.

Визначення метрологічних характеристик ІФС і порівняння з можливостями інших методів проводилось на зразках з відомим вмістом вказаних елементів-забруднювачів. Кількісний вміст ВМ у досліджуваних пробах визначався за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра contrAA 700.

Аналітична установка. Експериментальне отримання первинних даних про характеристики випромінювання зразків ґрунтів і поверхневих вод при іонному бомбардуванні проводилось на іонно-фотонному спектрометрі, який містить наступні основні елементи: джерело іонів з системою формування пучка, вакуумну камеру з вузлом розташування і переміщення об’єктів аналізу, системи відкачки та збору і реєстрації випромінювання. Первинний пучок формувався в джерелі іонів за принципом поверхневої іонізації, що дозволяло отримувати іони K^+ високої однорідності (і за сортом частинок, і за кратністю заряду) в діапазоні енергій 1-20 кеВ з густиною струму 5-60 мкА/см^2. Струм контролювався за допомогою циліндра Фарадея. Робочій вакуум в камері підтримувався на рівні 10^{-5} Па. Аналіз випромінювання в спектральній області 250-800 нм проводився монохроматором МДР-6У, реєстрація – фотоелектричним методом з використанням фотопомножувача ФЕП-106. Величину корисного сигналу визначали за допомогою перерахункового приладу, що дозволяло при його накопиченні практично виключити систематичну похибку вимірювань. Відносні і абсолютні інтенсивності спектральних ліній іонно-фотонної емісії (ІФЕ) приводились на спектральну чутливість $\beta(\lambda)$ системи аналізу і реєстрації оптичного випромінювання. За результатами пробних експериментів, в якості оптимальної, використовували енергію іонів 10 кеВ, яка відповідала стабільній роботі джерела іонів і, в той же час забезпечувала достатню ефективність розпорошення мішені пучком і, відповідно, високий корисний сигнал.

Вибір умов експерименту. Для виконання елементного аналізу методом ІФС слід записати спектр ІФЕ і ідентифікувати елементи, яким належать спектральні лінії. Типовий спектр ІФЕ ґрунту, який репрезентує досліджувані території, при бомбардуванні іонами K^+ приведено в роботі [6]. За складом спектральних ліній спектри практично не відрізняються один від одного (і спектрів поверхневих вод), але відрізняються за інтенсивностями ліній, відповідно й за концентраціями складових. У всіх зразках виявлено наступні елементи: Si, Al, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, V, Ni, Cr, Sr, Mo, Cd, Li, Bi, Ti, Te, Ca, Ba, Rn, серед яких значна кількість техногенних домі-

шок ВМ. Більшість ліній атомів ВМ реєструється в УФ та на початку видимої області спектру. На рис 1 показано фрагмент спектру ІФЕ ґрунту, з якого була одержана первинна інформація для визначення кількісних характеристик ІФС. З аналізу спектрів були обрані спектральні лінії розпорошених атомів Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, для яких були виміряні абсолютні інтенсивності. Ці аналітичні в сенсі ІФС лінії (вони найінтенсивніші в спектрах і розділяються системою аналізу й реєстрації оптичного випромінювання) наступні: Cd I 326.1, Co I 345.4, Cu I 324.8, Ni I 341.5, Pb I 368.4, Zn I 307.6 нм. Резонансними з них є Cd I 326.1, Cu I 324.8 та Zn I 307.6 нм. Лінії інших металів, згідно спектральних таблиць, є найбільш чутливими для нейтральних атомів.

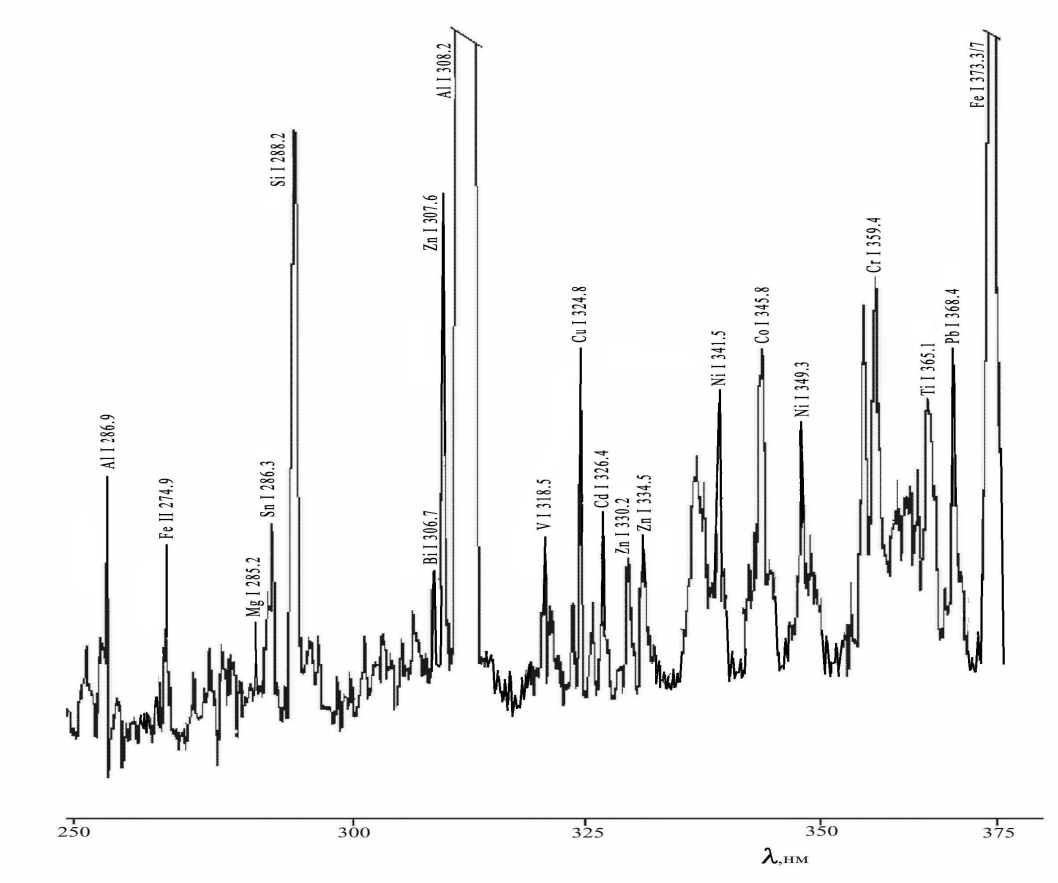


Рис. 1. Ділянка спектру ІФЕ ґрунту при бомбардуванні іонами K^+ з енергією 10 кеВ.

При встановленні рівноважного режиму розпорошення, навіть коли має місце й ефект вибіркового розпорошення багатокомпонентного матеріалу [12], інтенсивність ліній домішок залежить від їх абсолютного вмісту в мішені. Швидкість розпорошення поверхневого шару та час встановлення рівноважної концентрації визначається густиною струму іонів. В якості прикладу на рис. 2 приведено залежність інтенсивності випромінювання від густини струму $I_{ij}(j)$ для спектральної лінії атомів Cu. Отримана закономірність є типовою і для інших розпорошених атомів домішок: залежності $I_{ij}(j)$ в області значень $j<7$ мкА/см^2 нелінійні. Виявлений факт важливий з методичної точки зору для уникнення вторинних ефектів, пов’язаних зі зміною як коефіцієнтів розпорошення, так й ймовірностей виходу збуджених атомів домішок. Для ІФС-аналізу обирались величини j, при яких залежність $I_{ij}(j)$ була лінійною. Це досягалось при значеннях j від 7.5 до 12.8 мкА/см^2 (на мішенях) при енергії пучка 10 кеВ, що також забезпечувало зменшення ефекту зарядки поверхні досліджуваних зразків іонним пучком.

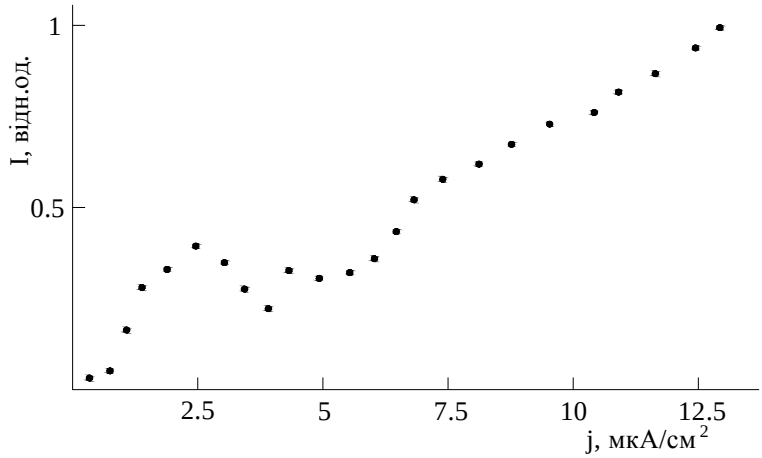


Рис. 2. Залежність інтенсивності спектральної лінії Cu I 324.8 нм від густини струму іонів K^+ при бомбардуванні ґрунту.

Аналітичність методів ІФС та ДТ полягає у встановленні однозначного зв'язку між концентрацією аналізованої складової речовини ($C_д$) і зареєстрованим вихідним сигналом вимірювального пристрою. Розв'язки рівнянь (3) мають експонентну форму, тобто елементний склад на поверхні до встановлення стаціонарного режиму розпорошення змінюється в часі експоненціально. На рис. 3 показана експериментальна залежність інтенсивності спектральних ліній розпорошених атомів міді Cu I 324.8 нм і свинцю Pb I 368.4 нм від часу бомбардування ґрунту іонами K^+.

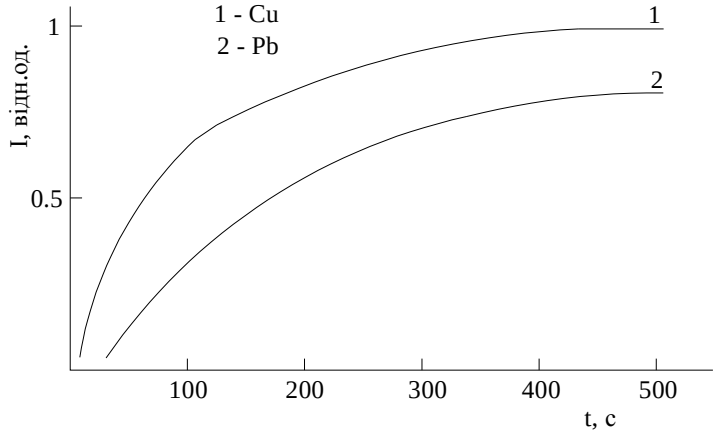


Рис. 3. Залежність інтенсивностей спектральних ліній Cu I 324.8 нм (крива 1) та Pb I 368.4 нм (крива 2) від часу бомбардування ґрунту іонами K^+.

Залежності типові й для інших металів: стаціонарна взаємодія досягається за 450-550 с. За цей час поверхня набуває стаціонарного стану, у т.ч. стану рівноваги між адсорбцією частинок із залишкової атмосфери та іонно-стимульованою десорбцією. Слід відзначити, що всі зразки досліджувалися при однакових параметрах іонного пучка, геометрії експерименту і вакуумних умовах. Це суттєво полегшувало визначення (за глибиною витравленої лунки в мішені) сумарного (по всіх елементах) коефіцієнта розпорошення S досліджуваного матеріалу [13], а також виконання всіх інших етапів кількісного елементного аналізу матеріалів.

Основні кількісні характеристики ІФС, як методу визначення вмісту ВМ в ґрунтах і поверхневих водах

Для обраних параметрів іонного пучка (E_0 = 10 кеВ, j = 7.5 – 12.8 мкА/см^2) і куті бомбардування 5° вибивання збуджених атомів домішок відповідає основному режиму розпорошення зразка [13]. При встановленій взаємодії іонного пучка з поверхнею концентрація елементу знаходиться із співвідношення:

$$C_д = Y_{ij} / N_i A_{ij} \tau_i S, \qquad (7)$$

де N_i – усереднена за швидкостями атомів домішок імовірність утворення їх і-ого збудженого стану, A_{ij} – імовірність переходу “i”→“j” в одиницю часу, Y_{ij} – вихід фотонів на падаючий іон для даного переходу, τ_i – час життя стану “i”, S – сумарний коефіцієнт розпорошення матеріалу. На сучасному етапі розвитку ІФЕ, найбільш фундаментальну характеристику явища – імовірність N_i збудження частинок – обчислити й виміряти без використання еталонних зразків можливо лише методом ДТЛЗ [14]. В роботі в якості внутрішнього еталону використовували зразки з відомими концентраціями домішок $C_д$, які визначали методом ААС. Значення N_i знаходили за співвідношенням (7), а далі й інші основні метрологічні характеристики ІФС: граничну і реальну концентраційні чутливості, границю виявлення домішок.

Гранична або теоретична концентраційна чутливість методу до різних домішок (в одиницях фотон/іон):

$$H_г = dY_{ij} / dC_д = A_{ij} \tau_i N_i S. \qquad (8)$$

Вона не досягається на діючих установках як, до речі, і будь-якого іншого методу. Реальна чутливість іонно-фотонного спектрометра в режимі підрахунку окремих фотонів (імп./іон):

$$H = \eta K \Omega H_г / 4\pi, \qquad (9)$$

де η і K – відповідно квантовий вихід фотокатода ФЕП і коефіцієнт пропускання оптичної системи, Ω – тілесний кут збору фотонів системою аналізу і реєстрації випромінювання. Відзначимо, що ηK дорівнює коефіцієнту чутливості β.

Чутливістю H визначається границя виявлення домішки C_{min}, тобто мінімальна відносна концентрація домішки, котру із заданою імовірністю можна виявити в досліджуваному зразку за допомогою конкретного іонно-фотонного спектрометра. За формулами (7)-(9) та з врахуванням того, що вихід фотонів на падаючий іон визначається через абсолютну інтенсивність I_{ij} (в одиницях імп./фотон) спектральної лінії домішки на обраному переході “i”→“j” як

$$Y_{ij} = 4\pi I_{ij} / \Omega \beta(\lambda), \qquad (10)$$

маємо

$$C_{min} = q I_{ij}^{min} / H J_p, \qquad (11)$$

де q – заряд первинного іона, I_{ij}^{min} (імп./с) – мінімальна інтенсивність лінії, достатня для її виявлення із заданою ймовірністю, J_p – струм первинних іонів. Межу виявлення домішки визначали при J_p = 10 мкА (j =50 мкА/см^2 на циліндрі Фарадея).

Знайдемо для різних випадків основні кількісні характеристики $H_г$, H і C_{min}. Більш детально продемонструємо для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn. В якості вихідних даних використаємо одержані в роботі результати дослідження зразка з однієї із дослідних ділянок поблизу автодороги Ужгород-Чоп, тобто визначені методом АЕС валові концентрації вказаних ВМ та виміряні методом ІФС абсолютні інтенсивності I_{ij} їх аналітичних ліній. Ці концентрації $C_д$ та визначені за I_{ij} виходи фотонів Y_{ij} наведено в таблиці 1.

Суттєво, що концентрації методом ААС визначались в одиницях (мг/кг), але в формулах (7) і (8) фігурують дольові концентрації – в одиницях (атом домішки/атом матриці). Тому $C_д$ із одиниць (мг/кг) ми перераховували в дольові концентрації. Результати перерахунку після збільшення на фактор 100, також наведено в табл. 1. Для перерахунку концентрацій із одиниць (мг/кг) в одиниці (атом домішки/атом

матриці) або (атомні %) ми використовували типовий елементний склад ґрунту [15]: O – 49%, Si – 33%, Al – 7.13%, Fe – 3.80%, C – 2.0%, Ca – 1.37%, K – 1.36%, Na – 0.63%, Mg – 0.63% і N – 0.1% і т.д.

Таблиця 1

Валові концентрації $C_д$ та виходи фотонів Y_{ij} для ґрунту

Метал	Аналітична лінія, нм	$C_д$, мг/кг	$C_д$, ат. %	Y_{ij}, фотон/іон
Cd	Cd I 326.1	0.65	$1.2\cdot10^{-5}$	$3.3\cdot10^{-9}$
Co	Co I 345.4	18.0	$6.3\cdot10^{-4}$	$1.3\cdot10^{-8}$
Cu	Cu I 324.8	34.5	$1.1\cdot10^{-3}$	$2.1\cdot10^{-7}$
Ni	Ni I 341.5	65.6	$2.3\cdot10^{-3}$	$2.8\cdot10^{-8}$
Pb	Pb I 368.4	32.8	$3.2\cdot10^{-4}$	$7.2\cdot10^{-8}$
Zn	Zn I 307.6	98.2	$3.1\cdot10^{-3}$	$1.2\cdot10^{-6}$

За даними табл. 1, використовуючи знайдений в ІФС-експериментах коефіцієнт розпорошення S досліджуваного зразка ґрунту (S = 4.03 атом/іон), було визначено імовірності N_i і характеристики $H_г$, H і C_{min}. Тут і нижче при знаходженні H ми вважаємо η = 0.1 (імп./фотон) і K = 0.5 (такі значення коефіцієнтів цілком досяжні при використанні сучасних де текторів оптичного випромінювання і монохроматорів з високоефективними дифракційними решітками). Одержані результати наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Імовірності збудження N_i та характеристики $H_г$, H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на валовий вміст важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	$H_г$, фотон/іон	H, імп./іон	C_{min}, атомні %	C_{min}, мг/кг
Cd I 326.1	$6.8\cdot10^{-3}$	$2.7\cdot10^{-2}$	$2.3\cdot10^{-5}$	$6.9\cdot10^{-7}$	$3.8\cdot10^{-2}$
Co I 345.4	$5.2\cdot10^{-4}$	$2.1\cdot10^{-3}$	$1.8\cdot10^{-6}$	$9.1\cdot10^{-6}$	$2.6\cdot10^{-1}$
Cu I 324.8	$4.7\cdot10^{-3}$	$1.9\cdot10^{-2}$	$1.6\cdot10^{-5}$	$1.0\cdot10^{-6}$	$3.1\cdot10^{-2}$
Ni I 341.5	$3.0\cdot10^{-4}$	$1.2\cdot10^{-3}$	$1.0\cdot10^{-6}$	$1.5\cdot10^{-5}$	$4.4\cdot10^{-1}$
Pb I 368.4	$5.5\cdot10^{-3}$	$2.2\cdot10^{-2}$	$1.9\cdot10^{-5}$	$8.5\cdot10^{-7}$	$8.5\cdot10^{-2}$
Zn I 307.6	$9.7\cdot10^{-3}$	$3.9\cdot10^{-2}$	$3.3\cdot10^{-5}$	$4.8\cdot10^{-7}$	$1.5\cdot10^{-2}$

Аналогічно одержано імовірності N_i та характеристики $H_г$, H і C_{min} для двох інших випадків, а саме аналізу ґрунтів на вміст рухомих форм Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn та аналізу поверхневих вод на вміст цих важких металів. Одержані результати представлено в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3

Імовірності збудження N_i та характеристики $H_г$, H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу ґрунтів на вміст рухомих форм важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	$H_г$, фотон/іон	H, імп./іон	C_{min}, атомні %	C_{min}, мг/кг
Cd I 326.1	$8.0\cdot10^{-3}$	$3.5\cdot10^{-2}$	$3.0\cdot10^{-5}$	$5.4\cdot10^{-7}$	$2.9\cdot10^{-2}$
Co I 345.4	$4.6\cdot10^{-4}$	$2.0\cdot10^{-3}$	$1.7\cdot10^{-6}$	$9.4\cdot10^{-6}$	$2.7\cdot10^{-1}$
Cu I 324.8	$6.2\cdot10^{-3}$	$2.7\cdot10^{-2}$	$2.3\cdot10^{-5}$	$7.0\cdot10^{-7}$	$2.2\cdot10^{-2}$
Ni I 341.5	$3.1\cdot10^{-4}$	$1.3\cdot10^{-3}$	$1.1\cdot10^{-6}$	$1.4\cdot10^{-5}$	$4.0\cdot10^{-1}$
Pb I 368.4	$4.2\cdot10^{-3}$	$1.8\cdot10^{-2}$	$1.6\cdot10^{-5}$	$1.0\cdot10^{-6}$	$1.0\cdot10^{-1}$
Zn I 307.6	$6.8\cdot10^{-3}$	$3.0\cdot10^{-2}$	$2.5\cdot10^{-5}$	$6.4\cdot10^{-7}$	$2.0\cdot10^{-2}$

Таблиця 4

Імовірності збудження N_i та характеристики $H_г$, H і C_{min} для випадку кількісного елементного ІФС-аналізу поверхневих вод на вміст важких металів Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn

Аналітична лінія, нм	N_i	$H_г$, фотон/іон	H, імп./іон	C_{min}, атомні %	C_{min}, мг/кг
Cd I 326.1	$1.1\cdot10^{-2}$	$5.2\cdot10^{-2}$	$4.4\cdot10^{-5}$	$3.6\cdot10^{-7}$	$2.0\cdot10^{-2}$
Co I 345.4	$6.6\cdot10^{-4}$	$3.0\cdot10^{-3}$	$2.5\cdot10^{-6}$	$6.3\cdot10^{-6}$	$1.8\cdot10^{-1}$
Cu I 324.8	$8.5\cdot10^{-3}$	$3.8\cdot10^{-2}$	$3.3\cdot10^{-5}$	$4.9\cdot10^{-7}$	$1.5\cdot10^{-2}$
Ni I 341.5	$2.8\cdot10^{-4}$	$1.3\cdot10^{-3}$	$1.1\cdot10^{-6}$	$1.5\cdot10^{-5}$	$4.2\cdot10^{-1}$
Pb I 368.4	$2.3\cdot10^{-3}$	$1.0\cdot10^{-2}$	$8.7\cdot10^{-6}$	$1.8\cdot10^{-6}$	$1.9\cdot10^{-1}$
Zn I 307.6	$6.7\cdot10^{-3}$	$3.0\cdot10^{-2}$	$2.6\cdot10^{-5}$	$6.2\cdot10^{-7}$	$1.9\cdot10^{-2}$

Відзначимо, що в цих двох випадках використовувались зразки (таблетки), виготовлені із застосуванням відповідних розчинів ВМ. Це дозволяло варіювати концентрації ВМ у зразках, наприклад, використовуючи концентрування розчинів (і забезпечуючи відоме співвідношення між концентраціями у вихідному матеріалі та зразку). В таблицях 3 і 4 фігурують концентрації ВМ у зразках.

Дані таблиць 2–4 на кількісному рівні презентують аналітичні можливості методу ІФС стосовно визначення вмісту Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn в ґрунтах і поверхневих водах. Зокрема, вони свідчать про високу чутливість методу: границі виявлення ВМ складають 10^{-7} – 10^{-5} атомних %. Із порівняння отриманих нами значень C_{min} з межами визначення концентрацій ВМ в грунтах найбільш поширеними методами, які наведено в таблиці 5, випливає, що за чутливістю ІФС переважає прийняті на сьогодні аналітичні методи екологічного моніторингу [1, 2]. Це є наслідком високих імовірностей збудження вторинних атомів ВМ. Як видно з таблиць, значення N_i

знаходяться в діапазоні 10^{-4} – 10^{-2}. Для явища іонно-фотонної емісії це дуже високі значення, а їх реалізація в нашому випадку обумовлена, очевидно, відомим "хімічним" ефектом в ІФЕ [9], тобто суттєвим збільшенням імовірності збудження вторинних атомів із-за присутності в мішені достатньої кількості кисню (для всіх досліджуваних зразків основний компонент матеріалу – SiO_2).

Таблиця 5

Межі виявлення (в ат. %) Cd, Co, Cu, Ni, Pb і Zn різними аналітичними методами [2]

ВМ	атомно-емісійні		атомно-абсорбційні		ренгенофлюорис-центні		нейтронно-активацій-ний
	кількісний	з індуктивно пов'язаною плазмою	полум'яневий	електро-термічний	енергодис-персійний	рентгено-спектраль-ний	
Cd	$3\text{-}10\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$3\text{-}10\cdot10^{-6}$	$0.3\text{-}3\cdot10^{-3}$	–	$3\cdot10^{-3}$
Co	$1\text{-}10\cdot10^{-4}$	$0.1\text{-}1\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-3}$	$1\text{-}3\cdot10^{-4}$	$1\text{-}5\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-4}$	$0.7\text{-}1\cdot10^{-4}$
Cu	$0.05\text{-}3\cdot10^{-3}$	$1.2\text{-}2\cdot10^{-4}$	$2\text{-}5\cdot10^{-4}$	–	$0.1\text{-}5\cdot10^{-2}$	$0.07\text{-}2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-3}$
Ni	$1\text{-}10\cdot10^{-4}$	$0.5\text{-}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-3}$	$0.7\text{-}3\cdot10^{-4}$	$1\text{-}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	–
Pb	$1\text{-}10\cdot10^{-4}$	$4\text{-}10\cdot10^{-4}$	$2\text{-}10\cdot10^{-3}$	$5\text{-}10\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-4}\text{-}10^{-2}$	$0.2\text{-}1\cdot10^{-3}$	–
Zn	$1\text{-}7\cdot10^{-3}$	$0.1\text{-}1\cdot10^{-4}$	$2\text{-}10\cdot10^{-4}$	$3\text{-}10\cdot10^{-6}$	$1\text{-}3\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-4}$	$5\text{-}8\cdot10^{-3}$

Нарешті слід відзначити, що за даними табл. 2–4, характеристики методу $H_г$, H і C_{min} не дуже суттєво змінюються при переході від випадку аналізу ґрунтів на валовий вміст ВМ до випадку їх аналізу на вміст рухомих форм металів і, далі, до випадку аналізу поверхневих вод. Це, очевидно, обумовлено тим, що оточення атомів ВМ у досліджуваних взірцях та швидкісні розподіли розпорошених частинок мало змінюються від випадку до випадку. Відповідно не суттєво змінюються і імовірності природного збудження вторинних атомів та результат їх усереднення за швидкостями – імовірності N_i, а значить і характеристики $H_г$, H і C_{min}.

Висновки

В плані адаптації методу ІФС до задач екологічної безпеки розроблено методики підготовки зразків для визначення валового вмісту і вмісту рухомих форм ВМ в ґрунтах та концентрацій цих металів у поверхневих водах, визначено аналітичні лінії і знайдено оптимальні умови збудження вторинних атомів ВМ.

Якщо в екологічному контролі вирішується задача визначення якісного складу ґрунтів та поверхневих вод з виявленням присутніх в них найбільш токсичних компонент – важких металів, то одним з найбільш ефективних і дешевих експрес-методів досліджень є якісний ІФС-аналіз. Перевагою його є, притаманна оптичним методам, висока точність ідентифікації елементів, причому в одному експерименті, та дистанційність відбору інформації і відсутність необхідності утворення спеціальних полів, що забезпечує простоту і доцільність впровадження методу в технологічний процес.

На місце ІФС в одержанні первинних даних екологічного моніторингу вказують знайдені основні кількісні характеристики методу (гранична концентраційна чутливість, концентраційна чутливість наявних експериментальних реалізацій та границя виявлення домішок) для випадків аналізу ґрунтів та поверхневих вод на валовий

вміст і вміст рухомих форм ВМ. Встановлено, що у всіх випадках метод надзвичайно чутливий до важких металів. Так границі виявлення домішок складають 10^{-7}–10^{-6} атомних %. ІФС переважає нині вживані оптичні методи – атомно-абсорбційну і атомно-емісійну спектроскопії – не лише за чутливістю до ВМ, а й за точністю аналізу, оскільки позбавлені такого потужного джерела помилок, як матричні ефекти. Метод ДТ в реалізації з лазерним збудженням має ще суттєвішу перевагу: він відкриває можливість здійснення безеталонного елементного аналізу ґрунту і води на вміст ВМ. Використання ІФС і ДТЛЗ в зазначеному аналізі може бути таким: методом ІФС виконують високочутливий якісний елементний аналіз зразка на вміст ВМ, а далі, здійснюючи методом ДТ безеталонний надвисокочутливий елементний аналіз, визначають концентрації у зразку кожного з виявлених елементів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Котова Д.Л., Девятова Т.А. и др. Методы контроля качества почвы. – Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. – 106 с.
2. Проведення ґрунтово-геохімічного обстеження урбанізованих територій. Методичні рекомендації / Укладачі: С.А. Балюк, А.І. Фатєєв, М.М. Мірошниченко. – Харків: ННЦ "ІГА ім. О.Н.Соколовського" УААН, 2004. – С. 44-53.
3. Сухарев С.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в природных водах // Химия и технология воды. – 2012. – Т.34. – № 4. – С. 320-326.
4. Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия – 2008. – № 9. – С. 87-94.
5. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Современные методы масс-спектрометрического анализа органических соединений // Рос.хим. ж. – 2002. – Т.XLVI. – №4. – С. 57-63.
6. Шароді І.С., Митропольський І.Є. та ін. Забруднення ґрунтів придорожньої смуги ділянки автомагістралі Ужгород-Чоп // Вісник Харківського університету ім. В.Н. Карабіна. – 2011. – Вип. 34 – № 956. – С. 239-248.
7. Поп С.С., Шароді І.С та ін. Дослідження фізико-хімічними методами забруднення пришляхових ландшафтів. – Ужгород: Говерла, 2012 – 72 с.
8. Дробнич В.Г., Поп С.С., Есаулов В.А. Доплеровская томография отлетающих от поверхности частиц. – Ужгород: Закарпаття, 1998 – 128 с.
9. Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферлегер В.Х. Ионно-фотонная эмиссия металлов. –Ташкент: ФАН, 1989. – 200 с.
10. ДСТУ 4287–2004. Якість грунту. Якість проб. – К.: Держспоживконтроль України, 2005.
11. ГОСТ 17.1.5.05–85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986.
12. Malherbe J.B. Sputtering of compound semiconductor surfeces. II Compositional changes, radiation-induced topography and damage // Critical Review in Solid State and Material Science. – 1994. – Vol. 19. – P. 128–195.
13. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2 / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1986 – 488 с.
14. Дробнич В.Г., Охріменко С.В., Поп С.С., Шароді І.С., Деклараційний патент на винахід №42395А, Україна, МКІ G01N23/00. (Промислова Власність: офіційний бюл. №9, 2001).
15. Смирнов П.М., Муравин Э.А. Агрохимия – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 1984. – 304 с.

Стаття надійшла до редакції 20.11.2013

A.N. Konoplyov, V.V. Kuzma, I.E. Mitropol'skii, V.S. Buksar
Uzhhorod National University, Voloshin Str. 54, 88000, Uzhhorod
e-mail:mitropolija@mail.ru

ADAPTATION OF THE ION-PHOTONIC SPECTROSCOPY METHOD FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

The role of ion-photonic spectroscopy to obtain primary data for environmental monitoring is described. The main quantitative characteristics of the method (concentration sensitivity threshold, the concentration sensitivity of the experimental method and the detection limits of impurities) for cases of soil analysis on the gross content and the content of mobile forms of heavy metals as well as analysis of surface water on the contents of these elements. It has been found that propsed ion-photonic spectroscopy prevails traditional optical methods by sensitivity to heavy metals.

Keywords: ion-photon spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, heavy metals, the detection limit of the impurity, the soil.

А.Н. Коноплев, В.В. Кузьма, И.Е. Митропольский, В.С. Буксар
Ужгородский национальный университет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород
e-mail:mitropolija@mail.ru

АДАПТАЦИЯ МЕТОДА ИОННО-ФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ МОНИТОРИНГУ

Определено место ионно-фотонной спектроскопии в получении первичных данных экологического мониторинга. В частности, найдены основные количественные характеристики метода (предельные концентрационные чувствительности, концентрационные чувствительности экспериментальной реализации метода и границы выявления примесей) для случаев анализа почв на валовое содержание и содержание подвижных форм тяжелых металлов, а также анализа поверхностных вод на содержание этих элементов. Установлено, что ионно-фотонная спектроскопия превосходит ныне применяемые оптические методы по чувствительности к тяжелым металлам .

Ключевые слова: ионно-фотонная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, тяжелые металлы, предел обнаружения примеси, почва.

УДК 537.525:539.19

Я.Ю. Козак, О.К. Шуаібов, М.П. Чучман
Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: jarynkad@ukr.net

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ СУЛЬФАТУ МІДІ

В роботі приведені результати дослідження просторових і електричних характеристик тліючого розряду атмосферного тиску в повітрі над поверхнею дистильованої води та 5%-20% розчинів сульфату міді в ній. Наведено вольт-амперні характеристики та величини катодних спадів напруг в розряді, а також світлини тліючого розряду при різних міжелектродних проміжках, а також спектри випромінювання розряду.

Ключові слова: тліючий розряд, розчин сульфату міді, спектри випромінювання, вольт-амперна характеристика, катодний спад напруги.

Вступ

Значна зацікавленість у тліючих розрядах з рідинними електродами зумовлена їх широким використанням у технологіях нанесення теплозахисних, антифрикційних, діелектричних і протикорозійних покрить та для нагрівання металів у електролітах [1, 2].

За останні роки визначились нові перспективні напрямки застосування розрядів з рідинними неметалічними електродами в плазмохімії, мікроелектроніці, зокрема – це синтез наноструктур металів [3, 4]. До переваг цього типу розряду належить і можливість запалювання його в повітрі при атмосферному тиску і невеликих робочих напругах.

Механізм запалювання тліючого розряду атмосферного тиску значною мірою визначається потоком додатних іонів середніх енергій (іони молекул оксигену, протони тощо), які прискорюються у прикатодній частині тліючого розряду. Плазма таких тліючих розрядів атмосферного тиску є сильно нерівноважною і служить джерелом радикалів гідроксилу, озону та ультрафіолетового випромінювання. Ці чинники знаходять все ширше використання в екології, стерилізації медичних інструментів та фотохімії. Такий розряд може використовуватись і для синтезу наноструктур на основі оксидів металів, які важливі для використання в мікро-, наноелектроніці. Зокрема в розряді над поверхнею розчину сульфату міді може проводитись синтез наноструктур міді та оксиду міді [5].

Метою нашої роботи було дослідити вольт-амперні характеристики та катодний спад напруги розряду при різних міжелектродних проміжках, а також світлини та спектри його випромінювання у дистильовній воді і розчинах на основі мідного купоросу.

Техніка та методика експерименту

Тліючий розряд запалювався у кюветі, виготовленій із оргскла. Одним з електродів служила голка з алюмінію, а другим – поверхня розчину $CuSO_4$. Дослідження проводилось при відстані між металевим електродом і поверхнею розчину 7 мм, товщина шару водного розчину мідного купоросу становила – 2 мм. Для живлення розряду був використаний високовольтний випрямлювач (U = 1-25 кВ, I = 1-100 мА). Випромінювання розряду аналізувалося за допомогою монохроматора МДР-2, фотопомножувача ФЕУ-106, підсилювача У5-9 та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача та ЕОМ Pentium-2 [6]. Реєстрація спектрів розряду проводилась у діапазоні довжин хвиль 200-700 нм, а їх ототожнення – за допомогою довідника [7].

Електричні характеристики розряду були одержані за допомогою міліампер-

метра М906 та кіловольтметра С-196. При фіксованому струмі розряду визначалось падіння потенціалу на проміжку «анод-електроліт» як функція відстані катод-анод. Екстраполяція отриманої залежності до нульової відстані давала величину катодного падіння потенціалу U_k, яка визначає енергію позитивних іонів розряду, що бомбардують поверхню рідинного катода [6].

Спектри випромінювання розряду

На рис. 1 наведені спектри випромінювання тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при струмах розряду 16,5 мА та 21,5 мА в діапазоні довжин хвиль 275-400 нм.

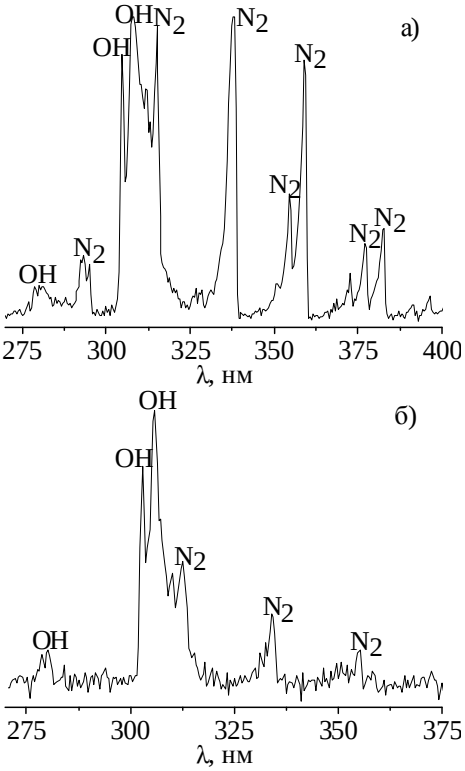


Рис. 1. Інтегральні спектри розряду над поверхнею дистильованої води при струмах 16,5 мА (а) та 21,5 мА (б).

Найбільш інтенсивними, як видно з рис. 1 є смуги ОН та N_2. Смуги ОН домінують в діапазоні 275-315 нм, а N_2 в діапазоні 280-400 нм. Із збільшенням струму випромінювання азоту проявляється набагато менше. Запалювання розряду відбувається в повітрі, а основною складовою повітря є азот. Із збільшенням струму в розрядній плазмі все більшу роль відіграють продукти деструкції поверхні електроліту. Ці контрольні експерименти служитимуть основою для наших подальших експериментів.

Вольт-амперні характеристики та катодний спад потенціалу

На рис. 2 представлено катодний спад потенціалу для тліючого розряду 5% та 20 % розчину $CuSO_4$ та дистильованої води. Величини катодного падіння потенціалу (сотні вольт) вказують на те, що іонне бомбардування дійсно може приводити до результатів, аналогічних до тих, які спостерігались при радіаційній дії на воду (утворення сольватованих електронів, радикалів гідроксилу, атомів і від`ємних іонів водню тощо) [8].

Величина катодного падіння потенціалу в тліючому розряді зменшувалась при переході від катоду на основі дистильованої води до електролітного катоду. Із збільшенням концентрації розчинів від 5% до 20% катодне падіння потенціалу збільшується. Після неперервної роботи з розчином сульфату він втрачав прозорість і перетворювався у колоїдний, що пов'язано з утворенням мікро-, наночастинок міді і оксиду міді. З рис. 2 випливає, що катодне падіння потенціалу для розчинів, які використовувалися в даному випадку, мають мінімум при 22,5 – 25 мА. Величина катодного спаду напруги для 5% розчину мідного купоросу знаходиться в межах 201-101 В, 20% розчину 325-258 В і для дистильованої води 353-317 В в діапазоні струмів 15-35 мА.

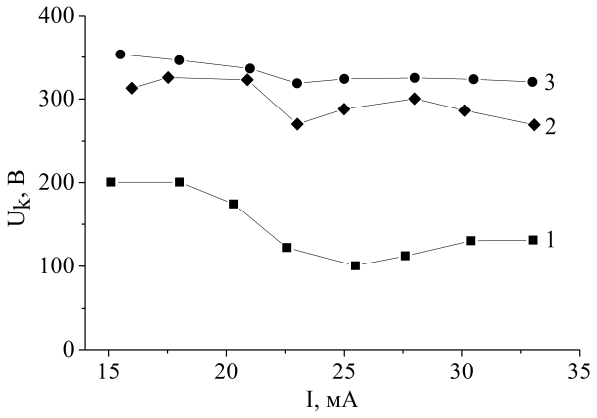


Рис. 2. Катодний спад потенціалу для тліючого розряду: (1) – 5% розчин $CuSO_4$, (2) – 20% розчин $CuSO_4$ та (3) – дистильована вода.

На рис. 3 представлено вольт-амперні характеристики (ВАХ) для водних розчинів сульфату міді (5% та 20%) та дистильованої води.

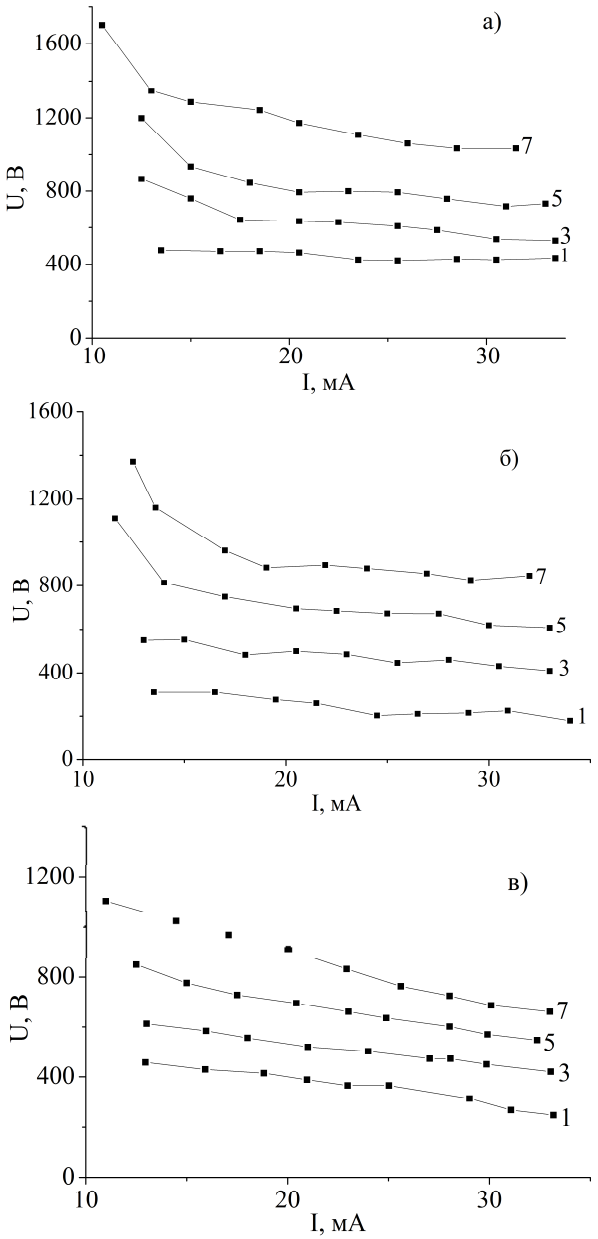


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики тліючого розряду для: а) дистильованої води, б) 5% розчину $CuSO_4$, в) 20% розчину $CuSO_4$ при різних міжелектродних відстанях: d = 1, 3, 5, 7 мм.

Усі вольт-амперні характеристики (ВАХ) мають вигляд, типовий для піднормальної стадії тліючого розряду (при струмах менших 20 мА), яка переходить у нормальний режим горіння. Стабільний розряд високої яскравості запалювався при міжелектродних віддалях 1–8 мм і при рівнях дистильованої води над поверхнею зануреного електрода 2-3 мм [5].

Характерні для нормального режиму горіння розряду залежності напруги від струму при збільшенні концентрації розчинів зміщуються в область менших струмів, а значення напруги зменшується.

Світлини розряду

На рис. 4 і 5 представлено світлини розряду для 5% та 20% розчинів мідного купоросу, отримані за допомогою цифрової фотокамери.

Дослідження характеристик розряду (рис. 4, 5) виявило, що розподіл інтенсивності випромінювання плазми в міжелектродному просторі сильно залежить від величини міжелектродної віддалі, роду рідини (її питомого опору) та рівня рідини над поверхнею електрода, зануреного в рідину.

Найбільш яскравим було свічення над поверхнею дистильованої води, що зумовлено більшою величиною катодного спаду напруги порівняно з розрядом над поверхнею електроліту [5].

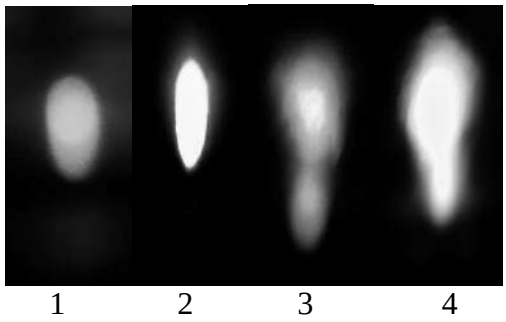


Рис. 4. Світлини розряду над поверхнею розчину ($CuSO_4$ 5%) при міжелектродній віддалі d = 1 мм (1, 2) та 7 мм (3, 4), рівні рідини над електродом h=3 мм; при струмах розряду - I = 13 мА (1, 3) та 33 мА (2, 4).

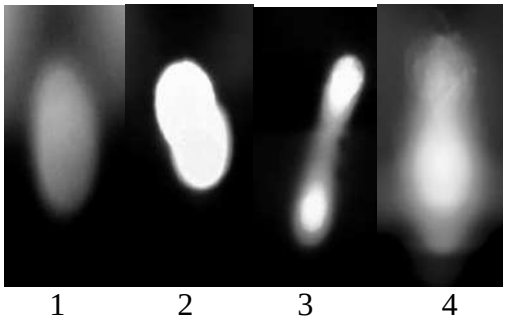


Рис. 5. Світлини розряду над поверхнею розчину ($CuSO_4$ 20%) при міжелектродній віддалі d = 1 мм (1, 2) та 7 мм (3, 4), рівні рідини над електродом h= 3 мм; при струмах розряду - I = 12 мА (1, 3) та 33 мА (2, 4).

Висновки

Дослідження емісійних характеристик тліючого розряду над поверхнею розчину сульфату міді та дистильованої води показало, що в його плазмі найбільш ефективно випромінюють радикали ОН та молекули N_2. Із збільшенням струму випромінювання азоту проявляється набагато менше.

Видно, що катодне падіння потенціалу для розчинів, які використовувалися в даному випадку, має мінімум при 22,5 – 25 мА. Величина катодного спаду напруги для 5% розчину мідного купоросу знаходиться в межах 201-101 В, для 20% розчину – 325-258 В, для дистильованої води – 353-317 В у діапазоні струмів 15-35 мА.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) мають вигляд, типовий для піднормальної стадії тліючого розряду (при струмах менших 20 мА), яка переходить у нормальний режим горіння. Характерні для нормального режиму горіння розряду залежності напруги від струму при збільшенні концентрації розчинів зміщуються в область менших струмів, а значення напруги зменшується.

При збільшенні струму більше 25 мА колір свічення катодної області змінюється з синьо–фіолетового до жовто–оранжевого кольору. Також видно, що поступово збільшується об’єм розряду в досліджуваному діапазоні струмів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрические разряды в парогазовой среде с нетрадиционными электродами с электролита // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под редакцией Фортова В.Е. – М.: Наука, 2000. - С. 241-246.
2. Гайсин М.Ф., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. – Свердловск: Изд. Урал ун-та, 1989. – 432 с.
3. Richmonds C., Sankaran R.M. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations // Appl. Phys. Lett. – 2008. - V.93. – 131501. (3).
4. Chen Q., Kaneko T. and Hatakeyama R. Effects of ionic liquid electrode on pulse discharge plasma in the wide range of gas pressure // Journal of Appl. Phys. - 2010. V.108. – 103301. (6 pp).
5. Kozak Y.Yu., Chuchman M.P., Shuaibov A.K. Characteristics of glow discharge wich the catode on based of solytion copper sulfate ($CuSO_4$) in water // XIII International young scientists conference on applied physics. 12-15 June, 2013. Kyiv. Ukraine, 2013. P.88-89.
6. Месарош Л.В., Шуаібов О.К., Чучман М.П. Дослідження тліючого розряду над поверхнею дистильованої води // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. - 2012. – № 32. – С. 82-88.
7. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. иностранной литературы, – 1949. - 248 с.
8. Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А. Образование и гибель активных частиц в жидком катоде под действием разряда атмосферного давления // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, вып.11. – С. 29-32.

Стаття надійшла до редакції 04.12.2013

Ya.Yu. Kozak, A.K. Shuaibov, M.P. Chuchman
Uzhhorod National University, 088000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

CHARACTERISTICS OF GLOW DISCHARGE ABOVE THE SURFACE OF COPPER SULFATE BASED SOLUTION

This paper presents results of a study of space and electrical characteristics of atmospheric pressure glow discharge in air above the surface of distilled water and 5%-20% aqueous solution of copper sulfate. The current-voltage characteristics and the value of cathode voltage drop in the discharge, the photographs of the glow discharge at different interelectrode distances and the emission spectra of the discharge have been obtained.

Keywords: glow discharge, copper sulfate solution, emission spectra, current-voltage characteristics, cathode voltage drop.

Я.Ю. Козак, А.К. Шуаибов, М.П. Чучман
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ РАСТВОРА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА МЕДИ

В работе приведены результаты исследования пространственных и электрических характеристик тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе над поверхностью дистиллированной воды и 5%-20 % растворов сульфата меди в ней. Приведены вольт-амперные характеристики и величины катодных спадов напряжений в разряде, а также фотографии тлеющего разряда при различных межэлектродных промежутках, а также спектры излучения разряда.

Ключевые слова: тлеющий разряд, раствор сульфата меди, спектры излучения, вольт-амперная характеристика, катодный спад напряжения.

УДК 539.184.27: 548.0

В.В. Суран[1], І.І. Бондар[2]
[1,2]Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
[1]e-mail: vasylsuran@gmail.com,
[2]e-mail: ivan.bondar@gmail.com

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ДВОЗАРЯДНИХ ІОНІВ ПРИ БАГАТОФОТОННІЙ ІОНІЗАЦІЇ АТОМІВ БАРІЮ ЛАЗЕРНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ В ОБЛАСТІ СПЕКТРА 16800-18700 см$^{-1}$

В широкій області частот досліджений процес утворення двозарядних іонів при багатофотонній іонізації атомів барію лінійно- і циркулярно-поляризованим випромінюванням лазерів на барвниках. При зміні частоти випромінювання у виходах іонів Ba^+ і Ba^{2+} виявлено велике число резонансних максимумів. Однозначно доведено, що велика частина резонансних максимумів у виході іонів Ba^{2+}, обумовлена реалізацією резонансних переходів в спектр іонів Ba^+. Цей факт однозначно доводить реалізацію каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+} в області частот, що відповідають локалізації цих максимумів.

Ключові слова: багатофотонна іонізація, двозарядні іони, каскадний механізм, атом барію, резонансний процес.

Вступ

Попередні дослідження показали, що при багатофонній іонізації атомів поряд з утворенням однозарядних іонів має місце утворення двозарядних [1] і навіть багатозарядних іонів [2]. Утворення двозарядних іонів (A^{2+}) при багатофонній іонізації атомів лужноземельних елементів спостерігається при невеликих полях лазерного випромінювання ($\varepsilon=5\times10^6$-10^7 В/см) в порівнянні з внутрішньоатомним ($\varepsilon=5\times10^9$ В/см).

На даний час розглядаються два можливі механізми утворення двозарядних іонів при багатофонній іонізації атомів: каскадний та двоелектронний [3]. У випадку реалізації каскадного механізму утворення іонів A^{2+} відбувається в результаті багатофотонної іонізації однозарядних іонів (A^+), які утворюються в тому ж лазерному імпульсі внаслідок багатофотонної іонізації атомів (A). Двоелектронний механізм утворення двозарядних іонів реалізується в результаті одночасного відриву двох електронів від атомів.

Попередні наші дослідження показали, що в результаті нелінійної іонізації атомів стронцію [3-7] і барію [8-11] в інфрачервоній області спектра ($\omega\approx$8200-9500 см$^{-1}$), реалізується двоелектронний механізм утворення двозарядних іонів, тобто відбувається одночасний відрив двох зовнішніх s- електронів від цих атомів.

Експериментальні дослідження, проведені у видимій області спектра, показують, що в результаті багатофотонної іонізації атомів стронцію і барію лінійно-поляризованим лазерним випромінюванням наносекундного діапазону тривалості, реалізується каскадний механізм утворення двозарядних іонів [12-14]. Цей висновок був зроблений на основі ідентифікації резонансних максимумів, спостережуваних у виході двозарядних іонів (N^{2+}) при зміні частоти ω лінійно поляризованого лазерного випромінювання. Проте очевидно, що для проведення однозначної ідентифікації, спостережуваних в залежностях $N^{2+}(\omega)$ резонансних максимумів (тобто для однозначного з'ясування механізму утворення двозарядних іонів) потрібне проведення поляризаційних досліджень, тобто досліджувати прояв цих максимумів, як при лінійній, так і при циркулярній поляризації цього випромінювання.

Метою даної роботи є встановлення закономірностей і особливостей утворення

іонів Ba^{2+} при багатофотонній іонізації атомів лінійно- і циркулярно поляризованим лазерним ви промінюванням, проведення з використанням цих поляризаційних досліджень однозначної ідентифікації резонансних максимумів в залежностях $N^{2+}(\omega)$, а також встановлення на основі цих досліджень механізму утворення іонів Ba^{2+}.

Постановка експерименту

В експериментах використовувався метод перетину пучків атомів і лазерного випромінювання з використанням резонансної іонізаційної спектроскопії. На деталях досліджень зупинятися не будемо, відмітимо лише наступне. Лазерне випромінювання фокусувалося в центр атомного пучка. Іони з області взаємодії пучків витягувалися постійним електричним полем, розділялися по заряду і масі у часопролітному мас-спектрометрі і детектувалися електронним помножувачем.

У дослідженнях використовувалися лазери на наступних барвниках: родамін 6Ж (діапазон зміни частоти випромінювання ω=16700-18000 $см^{-1}$) і родамін 110 (ω=17500-18700 $см^{-1}$). Накачування цих лазерів здійснювалося другою гармонікою неодимового лазера. Ширина лінії випромінювання лазера на барвнику була $\Delta\omega\approx3$ $см^{-1}$, тривалість імпульсу генерації $\tau\approx50$ нс. Лінійна поляризація лазерного випромінювання отримувалася за допоїмогою поляризатора Глана-Фуко. Лінійна поляризація випромінювання перетворювалася в циркулярну поляризацію за допомогою ромба Френеля.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень залежностей виходів однозарядних (N^+) і двозарядних (N^{2+}) іонів барію від частоти ω лазерного випромінювання при лінійній і циркулярній (тільки для іонів Ba^{2+}) поляризаціях лазерного випромінювання приведені на рис. 1-2.

Слід зазначити, що в діапазоні частот лазерного випромінювання ω = 16900-17800 $см^{-1}$ не вдалося досліджувати вихід іонів Ba^{2+} у міжрезонансних проміжках

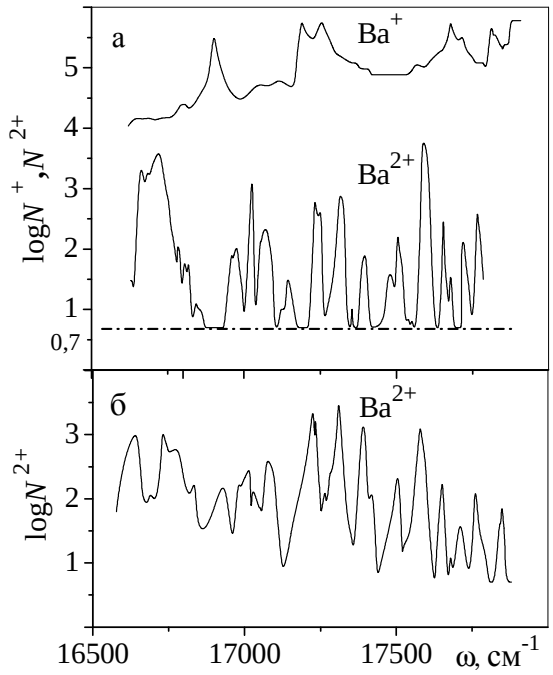


Рис. 1. Залежності виходів іонів Ba^+ и Ba^{2+} від частоти випромінювання лазера на барвнику родамін-6Ж при лінійній (а) та циркулярній (б) поляризації випромінювання.

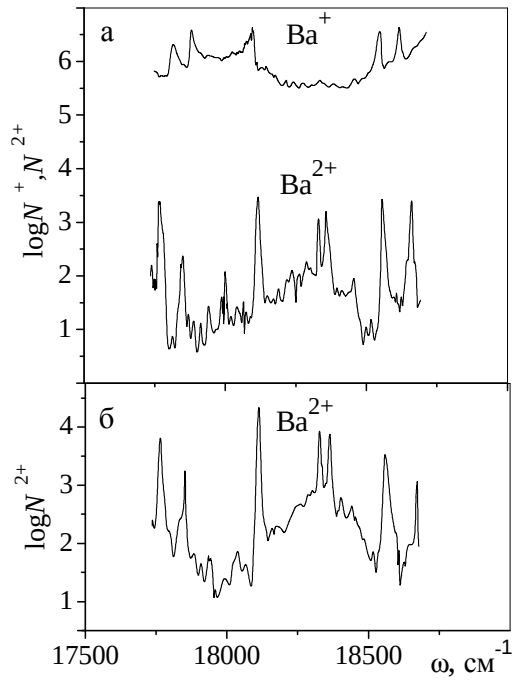


Рис. 2. Залежності виходів іонів Ba^+ та Ba^{2+} від частоти випромінювання лазера на барвнику родамін-110 при лінійній (а) та циркулярній (б) поляризації випромінювання.

залежності $N^{2+}(\omega)$. Вихід цих іонів в даному випадку був менше чутливості системи реєстрації.

Дослідження залежностей $N^{+}(\omega)$ і $N^{2+}(\omega)$ при лінійній і циркулярній поляризації випромінювання проводилися при фіксованій величині напруженості поля лазерного випромінювання ε. Абсолютизація співвідношення між виходами іонів Ba^{+} і Ba^{2+} проводилася тільки для лінійної поляризації випромінювання. Залежно від частоти випромінювання лазера співвідношення між виходами (N^{2+} і N^{+}) іонів Ba^{2+} і Ba^{+} змінюється від $N^{2+}/N^{+} < 10^{-6}$ до $N^{2+}/N^{+} \approx 10^{-1}$.

Утворення однозарядних іонів

На деталях процесу утворення однозарядних іонів Ba^{+} зупинятися не будемо. Відмітимо лише, що утворення цих іонів відбувається в результаті трифотонної іонізації атомів. Детальне обговорення, спостережуваних в залежностях $N(\omega)$ резонансних максимумів при малих величинах поля ε і їх ідентифікація приведені в нашій роботі [15]. Спостережувані в залежностях $N^{+}(\omega)$ резонансні максимуми при великих величинах поля ε, обумовлені двофотонним збудженням наступних зв'язаних станів атома Ba: $5d7s\ ^1D_2$ (ω_t=16897 см$^{-1}$), $6p^2\ ^1S_0$ (ω_t=17183 см$^{-1}$), $6p^2\ ^3P_0$ (ω_t=17246 см$^{-1}$), $6p^2\ ^1D_2$ (ω_t=17672 см$^{-1}$), $6p^2\ ^3P_2$ (ω_t=17808 см$^{-1}$), $6s7d\ ^3D_2$ (ω_t=17881 см$^{-1}$), $5d6d\ ^3D_2$ (ω_t=18100 см$^{-1}$), $5d6d\ ^3F_2$ (ω_t=18545 см$^{-1}$), $6s9s\ ^1S_0$ (ω_t=18615 см$^{-1}$). Як бачимо, у виході іонів Ba проявляється двофотонне збудження одно- і двоелектронних зв'язаних станів, які є синглетними або триплетними. Відмітимо, що збудження цих же станів спостерігалося раніше і при малих значеннях величинах поля $\varepsilon \approx 4\times10^4$ В/см [15]. Слід зазначити, що велика частина цих станів може збуджуватися і при циркулярній поляризації випромінювання (стани, які мають повний момент J=2).

Мала амплітуда, спостережуваних в залежностях $N^{+}(\omega)$ резонансних максимумів, обумовлена насиченням процесу трифотонної іонізації атома Ba. Проведені оцінки імовірності нерезонансного процесу трифотонної іонізації цих атомів з використанням типових даних про ефективні перерізи багатофотонної іоні зації атома Ba [16] показують, що насичення процесу іонізації цих атомів реалізується вже до моменту досягнення максимальної величини напруженості поля ε в лазерному імпульсі. Добре відомо, що імовірність резонансного процесу багатофотонної іонізації атомів істотно більша, ніж імовірність нерезонансного процесу іонізації. Як показують наші дослідження імовірність резонансного процесу утворення іонів Ba^{+} приблизно в 10^4 раз більше імовірності нерезонансного процесу утворення цих же іонів [15]. У зв'язку з цим насичення резонансного процесу трифотонної іонізації атомів Ba повинне настати за істотно коротший час, ніж нерезонансного процесу. Таким чином, в умовах наших досліджень відбувається практично повна іонізація атомів на передньому фронті лазерного імпульсу. Цей факт сприяє реалізації каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+}, оскільки у разі реалізації цього механізму іони Ba^{+} є мішенню для утворення іонів Ba^{2+}.

Утворення двозарядних іонів

З результатів досліджень залежностей $N^{+}(\omega)$ і $N^{2+}(\omega)$, приведених на рис. 1-2, можна зробити ряд висновків: а) в переважній більшості випадків резонансні максимуми у виходах іонів Ba^{+} і Ba^{2+} проявляються на різних частотах лазерного випромінювання (тільки на частотах ω=17240 і 17680 см$^{-1}$ резонансні максимуми у виходах цих іонів співпадають); б) резонансні максимуми у виході іонів Ba^{2+} мають ширину від 5 до 40 см$^{-1}$ і амплітуди від одного до чотирьох порядків; в) одні резонансні максимуми в залежностях $N^{2+}(\omega)$ проявляються як при лінійній, так і при циркулярній поляризації випромінювання, інші - тільки при лінійній поляризації.

Розглянемо можливість реалізації в умовах наших досліджень каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+}. У цьому механізмі мішенню для утворення іонів Ba^{2+} є іони Ba^{+}. Відмітимо, що у разі багатофотонної іонізації атомів Ba іони Ba^{+} з великою ефективністю можуть утворюва-

тися не лише в основному 6s $^2S_{1/2}$, але також і в перших збуджених 5d $^2D_{3/2,5/2}$ і 6p $^2P^o_{1/2,3/2}$ станах [17]. Відмітимо, що 5d $^2D_{3/2,5/2}$ стани розташовані по енергії нижче, ніж 6p $^2P^o_{1/2,3/2}$ стани.

Найбільш імовірним процесом, що призводить до утворення іонів Ba^+ в цих збуджених станах, є електронний розпад автоіонізаційних станів (АІС). Відмітимо, що спектр АІС атома Ba починається відразу ж за потенціалом іонізації цього атома і є дуже щільним. Так, залежно від частоти лазерного випромінювання в результаті три - або чотирифотонного збудження АІС і їх розпаду можливе утворення іонів Ba^+ в 5d $^2D_{3/2,5/2}$ станах, а в результаті чотири - або п'ятифотонного збудження АІС і їх розпаду - в 6p $^2P^o_{1/2,3/2}$ станах. Як бачимо, для утворення іонів Ba^+ у збуджених станах потрібне поглинання атомами Ba одного або двох надпорогових фотонів лазерного випромінювання.

Для багатофотонної іонізації іонів Ba^+ (тобто для утворення іонів Ba^{2+} у разі реалізації каскадного механізму) з різних початкових станів потрібне поглинання різного числа квантів. Так, поглинання найбільшого числа фотонів потрібно для іонізації іонів Ba^+ з основного 6s $^2S_{1/2}$ стану (п'яти фотонів), а поглинання найменшого числа фотонів - для іонізації іонів Ba^+ зі збудженого 6p $^2P^o_{3/2}$ стану (чотирьох фотонів).

У таблиці приведена ідентифікація резонансних максимумів, спостережуваних в залежностях $N^{2+}(\omega)$ при лінійній і циркулярній поляризації випромінювання. Відмітимо, що ця ідентифікація була проведена на основі добре відомих даних про спектри станів атомів Ba і іонів Ba^+ [18]. Резонансний максимум вважається ідентифікованим, якщо частоти ω_t, які відповідають одно-або багатофотонним переходам в спектрі атомів Ba або іонів Ba^+, потрапляють в напівширину резонансних максимумів Γ_m.

Виходячи із зіставлення переходів в спектрі іонів Ba^+, що відповідають частотам ω_t, і характеру прояву максимумів при різних поляризація випромінювання їх можна розділити на наступні типи:

А-резонансні максимуми проявляються при лінійній і циркулярній поляризаціях випромінювання і резонансні переходи в спектрі іонів Ba^+ на відповідних частотах ω_t дозволені для цих двох поляризацій;

Б-резонансні максимуми проявляються тільки при лінійній поляризації випромінювання і резонансні переходи в спектрі іонів Ba^+ на відповідних частотах ω_t дозволені лише при цій поляризації випромінювання;

В-резонансні максимуми проявляються тільки при лінійній поляризації випромінювання, а резонансні переходи в спектрі іонів Ba^+ на відповідних частотах ω_t дозволені як при лінійній, так і при циркулярній поляризації випромінювання.

Як видно з таблиці, більшість резонансних максимумів, спостережуваних в залежностях $N^{2+}(\omega)$, відносяться до типу А. Вони спостерігаються в цих залежностях як при лінійній, так і при циркулярній поляризації випромінювання і їх можна однозначно ідентифікувати резонансними переходами в спектрі іонів Ba^+ на відповідних частотах ω_t, оскільки ці переходи згідно правил відбору дозволені при цих поляризаціях. Цей факт є однозначним доказом реалізації каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+} в області частот ω_m локалізації в залежностях $N^{2+}(\omega)$ розглянутих вище резонансних максимумів.

Звернемося до максимумів типу Б. Відсутність таких максимумів в залежностях $N^{2+}(\omega)$ в околі частот ω_m при циркулярній поляризації випромінювання обумовлена тим, що резонансні переходи в спектр іонів Ba^+, на відповідних частотах ω_t, заборонені при циркулярній поляризації випромінювання. Розглянутий тип максимумів Б також вказує на реалізацію каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+} в області частот ω_m локалізації в залежностях $N^{2+}(\omega)$ розглянутих вище резонансних максимумів.

Розглянемо максимуми типу В, які також можуть вказувати на реалізацію каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+} в області частот ω_m, що відповідають локалізації в залежності $N^{2+}(\omega)$ резонансних максимумів. Так, відсутність в залежнос-

Таблиця

Ідентифікація резонансних максимумів в залежності $N^{2+}(\omega)$ для іонів Ba^{2+} при лінійній та циркулярній поляризації лазерного випромінювання

Лінійна поляризація випромінювання					Циркулярна поляризація випромінювання			
ω_m, $см^{-1}$	Γ_m, $см^{-1}$	*	Каскадний механізм		ω_m, $см^{-1}$	Γ_m, $см^{-1}$	Каскадний механізм	
			ω_t, $см^{-1}$	Резонансний перехід в спектрі атома Ba або іона Ba^+			ω_t, $см^{-1}$	Резонансний перехід в спектрі атома Ba або іона Ba^+
1	2	3	4	5	6	7	8	9
16970	25	*Б*	16958	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 11s\ ^2S_{1/2}$	Нема			
17025	10	*В*	17030	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 8g\ ^2G_{7/2,\ 9/2}$	Нема			
17070	45	*А*	17049	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{3/2}$	17075	35	17049	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{3/2}$
			17056	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{5/2}$			17056	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{5/2}$
			17057	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{3/2}$				
			17062	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{5/2}$			17062	$5d\ ^2D_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10d\ ^2D_{5/2}$
			17079	$5d\ ^2D_{5/2} + \hbar\omega \rightarrow 6p\ ^2P^0_{3/2}$			17079	$5d\ ^2D_{5/2} + \hbar\omega \rightarrow 6p\ ^2P^0_{3/2}$
17145	25	*В*	17140	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,\ 9/2}$	Нема			
17240	20	*А*	17238	$5d\ ^2D_{5/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$	17235	20	17238	$5d\ ^2D_{5/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$
			17247	$6s^2\ ^1S_0 + 2\hbar\omega \rightarrow 6p^2\ ^3P_0$				
17320	20	*А*	17319	$5d\ ^2D_{5/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{7/2}$	17325	20	17319	$5d\ ^2D_{5/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{7/2}$
17390	20	*А*	17393	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,\ 9/2}$	17390	20	17393	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,\ 9/2}$
17475	20	*Б*	17473	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 11d\ ^2D_{3/2}$	Нема			
			17476	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 11d\ ^2D_{5/2}$				
			17481	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 11s\ ^2S_{1/2}$				
17510	10	*А*	17503	$6s\ ^2S_{1/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10s\ ^2S_{1/2}$	17510	15		
			17505	$5d\ ^2D_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$			17505	$5d\ ^2D_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2/}$
			17513	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 11s\ ^2S_{1/2}$				
17590	20	*А*	17592	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$	17585	20	17592	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$
17655	15	*А*	17651	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$	17650	15	17651	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$
			17655	$6s\ ^2S_{1/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9d\ ^2D_{3/2}$				
			17662	$6s\ ^2S_{1/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 9d\ ^2D_{5/2}$				
17680	5		17672	$6s^2\ ^1S_0 + 2\hbar\omega \rightarrow 6p^2\ ^1D_2$ не ідентифікований в сп. Ba^+	Нема			
17720	10	*А*	17719	$5p\ ^2P^0_{3/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$	17720	10	17719	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$
17765	10	*А*	17764	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$	17765	10	17764	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$
			17768	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 12d\ ^2D_{3/2,5/2}$			17768	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 12d\ ^2D_{3/2,5/2}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
17850	15	*А*	17839	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{7/2}$	17850	10	17839	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{7/2}$
			17843	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 11g\ ^2G_{7/2,9/2}$			17843	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 11g\ ^2G_{7/2,9/2}$
			17844	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 8g\ ^2G_{7/2,9/2}$			17844	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 8g\ ^2G_{7/2,9/2}$
			17852	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$			17852	$5d\ ^2D_{3/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$
17990	5	*В*	17988	$5d\ ^2D_{5/2} + 4\hbar\omega \rightarrow 12g\ ^2G_{7/2,9/2}$	Нема			
18000	5	*В*	17998	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 11d\ ^2D_{3/2,5/2}$	Нема			
18110	10	*А*	18109	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$	18110	10	18109	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$
18330	10	*А*	18327	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$	18330	10	18327	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 9g\ ^2G_{7/2,9/2}$
18360	10	-	18364	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 11g\ ^2G_{7/2,9/2}$	18360	10	18364	$6p\ ^2P^0_{3/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 11g\ ^2G_{7/2,9/2}$
18560	15	*А*	18561	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 12d\ ^2D_{3/2}$	18560	15	18564	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F^0_{5/2}$
			18564	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 2\hbar\omega \rightarrow 5f\ ^2F_{5/2}$				
18670	5	*А*	18673	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$	18670	5	18673	$6p\ ^2P^0_{1/2} + 3\hbar\omega \rightarrow 10g\ ^2G_{7/2,9/2}$

*- Тип максимуму

Примітка: ω_m – частоти випромінювання, які відповідають резонансним максимумам в залежностях $N^{2+}(\omega)$, ω_t – частоти випромінювання, які відповідають резонансним переходам в спектрі атома Ba або іона Ba^+, Γ_m – ширини резонансних максимумів в залежності $N^{2+}(\omega)$.

тях $N^{2+}(\omega)$ резонансних максимумів при циркулярній поляризації випромінювання цього типу може бути обумовлено тим, що при багатофотонній іонізації атомів Ba цим випромінюванням іони Ba^+ не утворюються або утворюються з дуже малою імовірністю в тому початковому стані, з якого може реалізуватися резонансний перехід в спектр іонів Ba^+.

Як випливає з проведеної ідентифікації резонансних максимумів в залежностях $N^{2+}(\omega)$, в області "малих" частот випромінювання (ω≈16800-17700 $см^{-1}$) у виході іонів Ba^{2+} проявляються велике число резонансних переходів, які обумовлені багатофотонною іонізацією іонів Ba^+ з $5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ і лише декілька переходів з $6s\ ^2S_{1/2}$ і $6p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$ станів. У області ж "великих" частот випромінювання (ω≈17700-18700 $см^{-1}$) у більшості випадків проявляються резонансні переходи, які обумовлені іонізацією іонів Ba^+ зі збуджених $6p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$ станів.

Таким чином, проведення поляризаційних досліджень дозволило отримати нову інформацію про природу резонансних максимумів в залежностях $N^{2+}(\omega)$ і для більшості цих максимумів провести їх однозначну ідентифікацію. Відмітимо, що проведена в [14] ідентифікація резонансних максимумів, спостережуваних у виході іонів Ba^{2+} при лінійній поляризації випромінювання, в основному, узгоджується з ідентифікацією цих максимумів проведеною в даній роботі.

В той же час, не усі можливі резонансні переходи в спектрі іонів Ba^+ проявляються в залежностях $N^{2+}(\omega)$ у вигляді резонансних максимумів при лінійній і циркулярній поляризаціях випромінювання. Це обумовлено двома причинами.

По-перше, амплітуди резонансних максимумів в залежностях $N^{2+}(\omega)$ у разі реалізації каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+} визначаються не лише імовірністю реалізації резонансного процесу в спектрі іонів Ba^+, але і також значенням концентрації іонів Ba^+ в тих початкових станах, з яких реалізується цей резонансний процес. У зв'язку з цим, при багатофотонній іонізації атомів Ba на окремих частотах випромінювання може реалізуватися така ситуації, коли концентрація іонів Ba^+ в певному початковому стані (див. вище текст), з якого може реалізуватися резонансний перехід в спектрі цих іонів, буде незначною. Мала величина концентрації іонів Ba^+ в цьому стані не дозволяє в експерименті спостерігати резонансний максимум в залежності $N^{2+}(\omega)$.

По-друге, як вже відзначалося, для іонізації іонів Ba^+ з різних початкових іонних станів ($6s\ ^2S_{1/2}$, $5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ або $6p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$) потрібне поглинання різного числа фотонів, тобто ці процеси мають різну степінь нелінійності. У зв'язку з цим, може виникнути така ситуація, коли імовірність резонансного процесу багатофотонної іонізації іонів Ba^+ з більшою степеню нелінійності дорівнюватиме імовірності нерезонансного процесу з меншою степеню. Так, наприклад, імовірність резонансного процесу іонізації іонів Ba^+ з $6s\ ^2S_{1/2}$ і $5d\ ^2D_{3/2,5/2}$ станів може бути порівняна з імовірністю нерезонансного процесу іонізації цих іонів з $6p\ ^2P^o_{1/2,3/2}$ станів. У зв'язку з цим, резонансні максимуми в залежностях $N^{2+}(\omega)$ можуть не проявлятися.

Розглянемо резонансні максимуми у виході іонів Ba^{2+}, які проявляються на тій же частоті випромінювання ω, що і максимуми у виході іонів Ba (ω_m= 17240 і 17680 $см^{-1}$). Відмітимо, що максимуми у виході іонів Ba^+, на відмічених вище частотах, обумовлені двофотонним збудженням незбурених зв'язаних станів (див. вище текст). Розглянемо спочатку резонансний максимум у виході іонів Ba^{2+} на частоті ω_m=17680 $см^{-1}$. Його не можна ідентифікувати резонансними переходами в спектр іонів Ba^+. Мала амплітуда цього максимуму у виході іонів Ba^{2+} вказує на те, що він, мабуть, обумовлений збільшенням загального числа іонів Ba^+ (які є мішенню для утворення іонів Ba^{2+}) в об'ємі фокусування лазерного випромінювання. Дійсно, при реалізації резонансного процесу багатофотонної іонізації атомів Ba насичення процесу утворення іонів Ba^+ відбувається у більшому об'ємі, ніж у випадку реалізації нерезонансного процесу. Причому, для того, щоб такого типу максимуми могли

реалізуватися, насичення резонансного процесу іонізації атомів повинне реалізуватися до того моменту часу, коли починається процес ефективного утворення іонів Ba^{2+}.

Величина об'єму, в якому реалізується насичення резонансного процесу іонізації атомів, залежить від імовірності двофотонного збудження зв'язаних станів атома Ba (див. утворення іонів Ba^{+}). У зв'язку з цим, такі максимуми у виході іонів Ba^{2+} можуть спостерігатися лише у тому випадку, якщо імовірність резонансного процесу іонізації атомів велика. Природно імовірність двофотонного збудження синглетних станів більша, ніж триплетних. Крім того, імовірність двофотонного збудження різних синглетних станів також різна. Мабуть, імовірність двофотонного збудження $6p^2\ {}^1D_2$ стана більше, ніж інших зв'язаних станів і цим можна пояснити, чому тільки на частоті випромінювання ω_m=17680 $см^{-1}$ резонансні максимуми в залежностях $N^{+}(\omega)$ і $N^{2+}(\omega)$ співпадають.

Що ж до резонансного максимуму у виході іонів Ba^{2+} на частоті ω_m=17240 $см^{-1}$, то його можна однозначно ідентифікувати резонансними переходами в спектр іонів Ba^{+}, що вказує на реалізацію каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+}. Таким чином, цей максимум не обумовлений резонансною зміною концентрації іонів Ba^{+} при реалізації резонансних процесів в спектрі атомів Ba. Т.ч., в даному випадку має місце випадковий збіг частот ω_m резонансних максимумів у виходах іонів Ba^{+} і Ba^{2+}.

Висновки

В результаті проведених досліджень виявлено, що у разі багатофотонної іонізації атомів Ba лазерним випромінюванням, більшість резонансних максимумів, які спостерігаються залежностях $N^{2+}(\omega)$ при лінійній і циркулярній поляризації лазерного випромінювання, можна однозначно ідентифікувати резонансними переходами в спектр іонів Ba^{+}. Це є однозначним доказом реалізації в області частот ω_m випромінювання, де спостерігаються ці максимуми, каскадного механізму утворення іонів Ba^{2+}.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Суран В.В., Запесочный И.П. Наблюдение Sr^{2+} при многофотонной ионизации атомов стронция // Письма в ЖТФ. – 1975. – Т.1. – №1. – С. 973–974.
2. Delone N.B., Krainov V.P. Multiphoton Processes in Atoms. – Berlin: Springer-Verlag. 1994. – 318 p.
3. Алексахин И.С., Делоне Н.Б., Запесочный И.П., Суран В.В. Наблюдение и исследование процесса двухэлектронной многофотонной ионизации атомов // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76. – В.3. – С. 887–895.
4. Алексахин И.С., Запесочный И.П., Суран В.В. Процесс двойной многофотонной ионизации атома стронция // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т.26. – В.1. – С. 14–16.
5. Бернат Т.Т., Бондарь И.И., Суран В.В. Образование двухзарядных ионов стронция в области частот 8100-9200 $см^{-1}$ // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т.71. – В.1. – С. 40–45.
6. Bondar I.I., Suran V.V., Dudich M.I. Resonant structure in doubly charged ion formation during multiphoton ionization of Sr and Ba atoms by infrared laser radiation. – 2000. – V.33. – P. 4243–4254.
7. Бондарь И.И., Суран В.В. Резонансная структура образования двухзарядных ионов при многофотонной ионизации атомов Sr в инфракрасной области спектра // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т.88. – В.6. – С. 914–919.
8. Бондарь И.И., Суран В.В. Влияние эффекта Штарка на многофотонную ионизацию атомов в условиях сильной зависимости динамической поляризуемости от частоты лазерного излучения // ЖЭТФ. – 1998. – Т.113. – В.2. – С. 499–512.
9. Бондарь И.И., Суран В.В. Резонансная

структура образования двухзарядных ионов при реализации двухэлектронного механизма ионизации атомов лазерным излучением // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т.68. – В.11. – С. 796–800.
10. Бондарь И.И., Суран В.В. Модель двухэлектронного механизма образования двухзарядных ионов при многофотонной ионизации щелочно-земельных атомов // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т.94. – В.4. – С. 709–713.
11. Суран В.В., Бондарь И.И. Механизм образования двухзарядных ионов при нелинейной ионизации атомов Ba в области частот 9390-9470 $см^{-1}$ // Квантовая электроника. – 2000. – Т.30. – №.12. – С. 1083–1086.
12. Feldman D., Krautwald H.J., Welge H.J. Resonant double ionisation of strontium atoms by tunable laser radiation // J. Phys.B: At. Mol. Phys. 1982. V.15. L529.
13. Zhy Y., Jones P.P., Sander W., Gallagher T.F., CamusP. Multiphoton double ionisation of Ba from 280 to 700 nm // J. Phys. B: At. Mol. Phys. - 1989. - V. 22. - P. 585-599.
14. Бондарь И.И., Дудич М.И., Суран В.В. Образование одно- и двухзарядных ионов при нелинейной ионизации атомов стронция и бария лазерным излучением в области частот 16800-18000 $см^{-1}$ // ЖЭТФ. – 1986. – Т.90. – В.6. – С. 1952–1962.
15. Бондарь И.И., Суран В.В. Спектр атома бария в поле лазерного излучения // Квантовая электроника. – 1990. – Т.17. – №.8. – С. 1038–1043.
16. Ammosov M.V., Delone N.B., Ivanov M.Yu., Bondar I.I., Masalov A.V. Cross Sections of Direct Multiphoton Ionization of Atoms // Advances in Atomic Molecular and Optical Physics. – 1992. – V.29. – P.33 – 111.
17. Nakhate S.G., Apmad S.A., Razvi M.A.N., Saksena G.D. Multiphoton ionization of barium with a tunable pulsed laser in the range 570-608 nm // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1991. V. 24. P. 4973-4985.
18. Moore Ch.E. Atomic Energy Levels. – Washington: CNBS, 1958. – V.3. – P. 131–135.

Стаття надійшла до редакції 20.12.2013

V.V. Suran, I.I. Bondar’
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

THE MECHANISM OF DOUBLY CHARGED IONS FORMATION UPON MULTIPHOTON IONIZATION OF BARIUM ATOMS BY LASER RADIATION OF 16800-18700 cm^{-1} SPECTRAL RANGE

The process of formation of doubly charged ions upon multiphoton ionization of barium atoms by linearly and circularly polarized radiation of dye lasers is studied in the frequency range from 16 800 to 18 700 cm^{-1}. A large number of resonance maxima in the yield of Ba^{+} and Ba^{2+} ions were observed upon tuning the radiation frequency. It is unambiguously proved that most resonance maxima in the yield of Ba^{2+} ions are associated with the resonance transitions in the spectrum of Ba^{+} ions. This fact confirms the cascade mechanism of formation of Ba^{2+} ions in the frequency range of localization of these maxima.

Keywords: multiphoton ionization, two-charged ions, cascade mechanism, barium atom, resonant process.

В.В. Суран, І.І. Бондарь
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ПРИ МНОГОФОТОННОЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ БАРИЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЛАСТИ СПЕКТРА 16800-18700 см$^{-1}$

В широкой области частот исследован процесс образования двухзарядных ионов при многофотонной ионизации атомов бария линейно- и циркулярно поляризованным излучением лазеров на красителях. При изменении частоты излучения в выходах ионов Ba^+ и Ba^{2+} обнаружено большое число резонансных максимумов. Однозначно доказано, что большая часть резонансных максимумов в выходе ионов Ba^{2+}, обусловлена реализацией резонансных процессов в спектре ионов Ba^+. Это факт однозначно доказывает реализацию каскадного механизма образования ионов Ba^{2+} в области частот, которые соответствуют локализации этих максимумов.

Ключевые слова: многофотонная ионизация, двухзарядные ионы, каскадный механизм, атом бария, резонансный процесс.

УДК 539.19

М.І. Шафраньош[1], А.В. Жиган[1], Ю.Ю. Свида[1], М.І. Суховія[1],
В.С. Сільваші[1], І.І. Шафраньош[1],
Б.П. Мінаєв[2], Г.В. Баришніков[2], В.А. Мінаєва[2]
[1]Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
e-mail: ivanshafr@gmail.com
[2]Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
бульвар Шевченка, 81, Черкаси, 18031
e-mail: cic@cdu.edu.ua

ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛ ГУАНІНУ В ЗІТКНЕННЯХ З ЕЛЕКТРОНАМИ

В умовах електронного та молекулярного пучків, що перетинаються, досліджені процеси утворення позитивних іонів азотистої основи нуклеїнових кислот - гуаніну. Виміряні мас-спектри, визначені повний та парціальні перерізи іонізації молекул гуаніну. Виміряна енергетична залежність повного перерізу іонізації в інтервалі енергій від порогу до 200 еВ. Встановлено, що абсолютна величина повного перерізу утворення позитивних іонів гуаніну становить $(3{,}2 \pm 0{,}15)\cdot 10^{-15}$ см^2 при енергії електронів 95 еВ.

Ключові слова: іонізація, гуанін, ДНК, електронний удар.

Вступ

Важливими компонентами архітектури генетичних макромолекул ДНК і РНК є молекули азотистих основ: піримідинових похідних (цитозину, тиміну і урацилу) та пуринових (аденіну і гуаніну). Дія різноманітних факторів на молекули нуклеїнових кислот і їх компонентів може призвести до неконтрольованих змін у генотипі живих організмів. Одним із таких зовнішніх впливів є високоенергетичне іонізуюче випромінювання, яке генерує внутріклітинні потужні потоки низькоенергетичних вторинних електронів із енергіями від 0,1 до десятків електрон-вольт [1]. Фізичний вплив вторинних електронів ініціює процеси дисоціативного захоплення [2], збудження та іонізацію молекул азотистих основ нуклеїнових кислот [3-6], які, у свою чергу, запускають ланцюг деструктивних змін у генетичних макромолекулах ДНК і РНК. Це змушує по-новому розглянути картину радіаційного впливу на живі організми. Тому цілком зрозумілим є високий інтерес до вивчення взаємодії біологічно важливих молекул з повільними електронами.

Для об'єктивної оцінки радіобіологічних наслідків фізичних процесів збудження та іонізації, викликаних в біоструктурах електронним ударом, потрібні точні дані про величини абсолютних перерізів утворення позитивних і негативних іонів нуклеотидних основ та інформація про найбільш імовірні канали фрагментації біомолекул. Метою даної роботи є дослідження процесів іонізації молекул гуаніну електронним ударом.

Експериментальна установка та методика досліджень

Експериментальні дослідження були виконані в умовах пучків електронів та молекул, що перетинаються. Техніка та методика експерименту детально описані в наших попередніх роботах [3, 5].

Пучок досліджуваних молекул отримується за допомогою термічного ефузійного джерела багатоканального типу та системи колімуючих щілин. Температура ефузійного джерела з препаратом гуаніну в процесі вимірювань не перевищувала 410 К, яка є нижчою за температуру фрагментації цих молекул. В експериментах

використовувались препарати біомолекул фірми Sigma-Aldrich (чистота 99%).

Джерелом електронів була п'ятиелектродна електронна гармата із катодом, виготовленим із торованого вольфраму. Електрони пучка, що пройшли область зіткнень, уловлювалися циліндром Фарадея, який знаходився під негативним потенціалом. Виміри проводилися при силі струму пучка електронів ~$5\cdot10^{-6}$А і енергетичній неоднорідності електронів на піввисоті їх енергетичного розподілу $\Delta E_{½}$ ~0,3 еВ. Електронна гармата розміщувалася у поздовжньому магнітному полі індукцією B = $1{,}2\cdot10^{-2}$ Тл. Калібрування енергетичної шкали електронів здійснювалося за резонансним піком утворення іонів SF_6^-, енергетичне положення якого визначало нуль шкали.

Для повного збору іонів, що утворилися в області перетину електронного та молекулярного пучків, на шляху молекулярного пучка розміщувався прохідний колектор, всередині якого знаходився осьовий електрод (зонд). Повнота збору іонів забезпечувалася потенціалом зонда, рівним 25 В. Магнітне поле унеможливлювало попаданню на зонд пружно та непружно розсіяних на молекулах електронів і вторинних електронів з електродів електронної гармати.

Для мас-спектрометричного аналізу утворених іонів був використаний мас-спектрометр MI 1201. Експериментальні вимірювання здійснювалися в два етапи: на першому етапі записувалися мас-спектри молекул при енергії електронів 95 еВ і проводилася ідентифікація ліній мас-спектрів; на другому етапі визначалися абсолютна величина повного перерізу іонізації і його енергетична залежність. Абсолютні величини парціальних перерізів іонізації визначалися шляхом їх нормування на абсолютну величину повного перерізу іонізації.

Наведені в роботі дані про перерізи утворення іонів отримані шляхом усереднення результатів п'яти вимірювань. Відносні похибки вимірювань: 12 % − для енергетичних залежностей перерізів іонізації, 21 % − для абсолютних величин.

Результати досліджень та їх обговорення

Мас-спектр гуаніну при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ приведений на рис. 1, де по осі абсцис показано відношення m/z в системі атомних одиниць, а по осі ординат – струм утворених іонів у довільних одиницях. У загальних рисах отриманий нами мас-спектр гуаніну подібний до мас-спектрів, приведених у роботах [7-10], але є деякі відмінності. Це стосується розподілу інтенсивностей ліній у мас-спектрі, а також кількості самих ліній. Найкраще наші результати корелюють з даними [7]. Вказані відмінності, на нашу думку, зумовлені, в першу чергу, різними процесами взаємодій. Так, у роботах [7-9] такі іони утворювалися у процесі електронного удару, а в роботі [10] − при фотоіонізації. Слід сюди додати і такий чинник, як температура, до якої нагрівалися досліджувані препарати у процесі дослідження.

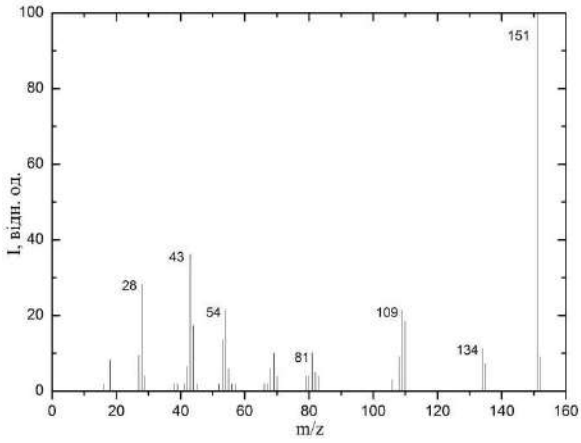


Рис. 1. Мас-спектр гуаніну для енергії електронів 95 еВ.

Ідентифікація ліній у мас-спектрі проводилася шляхом встановлення їх відповідності масам можливих фрагментів і приведена у таблиці 1.

Загальною ознакою приведеного мас-спектру є: 1) присутність найбільш інтенсивної лінії, яка відповідає однозарядному молекулярному іону (лінія m/z = 151); 2) наявність великої кількості ліній різної інтенсивності, які відносяться до новоутворених іонних фрагментів; 3) відсутність ліній двозарядних молекулярних іонів, а також відсутність іонів димерних та тримерних молекулярних сполук.

Таблиця 1

Абсолютні величини перерізів утворення позитивних іонів молекул гуаніну та їх фрагментів при енергії електронів 95 еВ

m/z, а.о.м.	Іони	σ, 10^{-15} см^2
27	CHN^+	0.07
28	CO^+, CH_2N	0.24
42	CNO^+	0.05
43	$CH_3N_2^+$, $CHNO^+$	0.31
44	$CH_4N_2^+$, CH_2NO^+	0.14
53	$C_2H_3N_2^+$	0.11
54	$C_2H_2N_2^+$	0.18
55	$C_2H_3NO^+$	0.04
68	$C_2H_2N_3^+$	0.04
69	$C_2H_3N_3^+$	0.08
81	$C_3H_3N_3^+$	0.8
82	$C_3H_3N_2O^+$	0.04
108	$C_4H_2N_3O^+$	0.7
109	$C_4H_3N_3O^+$	0.18
110	$C_4H_4N_3O^+$	0.15
134	$C_5H_4N_5^+$	0.09
135	$C_5H_5N_5^+$	0.05
151	$C_5H_5N_5O^+$	0.88
152	$C_5H_5N_5O^+$	0.07

Для визначення ефективних перерізів утворення іонних фрагментів необхідно виміряти абсолютну величину повного ефективного перерізу іонізації молекул гуаніну. Результати цих вимірів ілюструються на рис. 2, де наведена абсолютна величина перерізу іонізації та її енергетична залежність (функція іонізації) для молекул гуаніну в інтервалі енергій бомбардуючих електронів від порогу до 200 еВ. Як видно з рис. 2, функція іонізації зазначених молекул після припорогового зростання є досить пологою зі слабко вираженими особливостями і з широким максимумом в діапазоні від 85 до 95 еВ. Зокрема: максимальне значення повного перерізу іонізації досягається при енергії 88 еВ і рівне $(3{,}2 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-15}$см^2. Енергетичний поріг утворення позитивних молекулярних іонів становить (8,3 ± 0,2) еВ, що в межах похибок експерименту непогано узгоджується (див. табл. 2) з даними інших робіт [9, 11, 12].

Зазначимо, що абсолютні значення

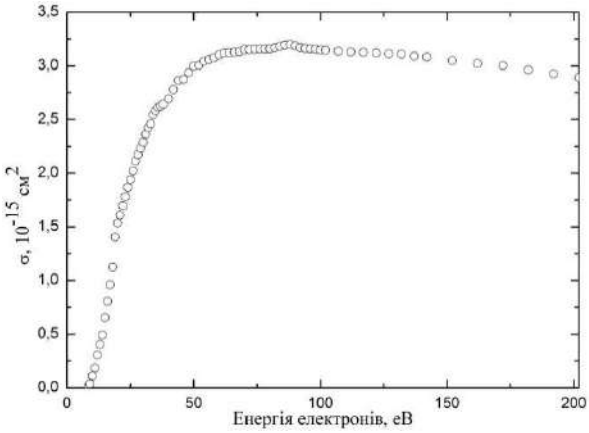


Рис. 2. Залежність абсолютної величини перерізу утворення позитивних іонів гуаніну від енергії електронів.

Таблиця 2

Потенціал іонізації гуаніну

Потенціал іонізації, В	Метод	Література
8,3±0,2	Електронний удар	Наші дані
8,1 ± 0,2	Електронний удар	[9]
8,0 ± 0,2	Електронний удар	[11]
8,24 ± 0,03	Фотоіонізація	[12]

перерізів іонізації для гуаніну та аденіну [13] є близькими за величиною.

Переріз утворення позитивних іонів, визначений в роботі, має зміст повного перерізу, тобто включає в себе перерізи утворення іонів як вихідних молекул (перерізи молекулярних іонів), так і їх фрагментів (так звані парціальні перерізи). На кривих іонізації помітна структура у вигляді зломів, яка обумовлена, на нашу думку, внесками від процесів утворення молекулярних іонів у збуджених станах та дисоціативної іонізації.

Отримані дані про повний переріз іонізації молекул гуаніну та їх мас-спектр дали можливість визначити парціальні перерізи утворення іонів найбільш ймовірних фрагментів цих молекул при енергії бомбардуючих електронів 95 еВ (див. табл. 1, де m/z – маса молекулярного фрагменту в атомних одиницях маси; σ − величини перерізів утворення іонних фрагментів молекул). Абсолютні величини пар-

ціальних перерізів іонізації визначалися шляхом їх нормування на абсолютну величину повного перерізу іонізації наступним чином. Очевидно, що сумарний струм утворених іонів рівний

$$i_\Sigma = i_1 + i_2 + \cdots + i_n \qquad (1)$$

де i_Σ – сумарний іонний струм, i_n – струм іонів певного фрагменту.

З іншого боку:

$$i_\Sigma = i_e n \sigma_\Sigma l \qquad (2)$$

$$i_n = i_e n \sigma_n l \qquad (3)$$

де i_e– струм бомбардуючих електронів, n – концентрація молекул в області перетину електронного та молекулярного пучків, l – шлях електронів у молекулярному пучку, σ_Σ і σ_n – відповідно повний і парціальний перерізи іонізації.

Таким чином, із вищенаведеного слідує:

$$\sigma_n = \sigma_\Sigma i_n / i_\Sigma \qquad (4)$$

Враховуючи, що іонний струм пропорційний площі мас-спектрометричного піку у мас-спектрі, для шуканого парціального перерізу отримаємо:

$$\sigma_n = \sigma_\Sigma S_n / \sum s_i \qquad (5)$$

де S_n – площа *n*-го піка у мас-спектрі, $\sum s_i$ – сумарна площа усіх піків у мас-спектрі.

Аналіз таблиці 1 та мас-спектру показує, що утворення молекулярних іонів гуаніну, як і для цитозину, тиміну, урацилу [3, 5, 6] є переважаючим процесом (перерізи за порядком величини 10^{-15} см^2), що свідчить про достатню стійкість досліджуваних основ нуклеїнових кислот до електронного удару. Це дуже значимий факт для таких складних молекул, як гуанін, коли найбільший парціальний переріз іонізації характеризує утворення молекулярного іону. Багато складних молекул не мають стійких молекулярних іонів [14]. Звертають на себе увагу іонні фрагменти, для яких характерні найбільші перерізи утворення. Зокрема, це фрагменти: $CHNO^+$, CO^+, $CH_4N_2^+$, CH_2NO^+, $C_2H_2N_2^+$, $C_4H_5N_4^+$, $C_4H_3N_3O^+$, $C_4H_4N_3O^+$. Інші іонні фрагменти молекул характеризуються значно меншими перерізами утворення ~ (10^{-17} – 10^{-18}) см^2.

Взаємодія молекул гуаніну з електронами достатньої енергії є імовірнісним процесом, що приводить до утворення позитивно заряджених молекулярних іонів. При цьому слід зазначити, що утворені молекулярні іони можуть знаходитися в різних збуджених електронно-коливних станах. Дисипація енергії цих станів головним чином проходить двома шляхами: радіаційним, із зміною електронної конфігурації; або безрадіаційним − за рахунок перетину потенціальних поверхонь. Отже, збуджені молекулярні іони можуть перейти в основний стан з надлишком коливальної енергії. В той же час при перетині потенціальних поверхонь перехід іону в основний стан не є єдино можливим. Якщо енергія збудженого стану іона є достатньою для його розпаду, то з'являється можливість його фрагментації із цього стану.

Наявність у молекулі гуаніну групи CO з атомом кисню суттєво відрізняє його мас-спектр, а відповідно і схеми фрагментації, від аденіну [15]. Зокрема, для гуаніну не спостерігається основний фрагментаційний ланцюг, який би пояснював наявність більшої частини інтенсивних ліній у його мас-спектрі, як у випадку аденіна.

Для фрагментації молекулярного іону гуаніну необхідним є одночасний розрив принаймні двох зв'язків. Одночасний розрив трьох зв'язків представляється менш ймовірним. Логічним буде положення, що найбільш ймовірні розриви повинні бути в тих місцях, для яких суми двох зв'язків є найбільшими. Довжини зв'язків розраховувалися за допомогою напівемпіричного методу AM1 [16], що входить в програмний пакет HyperChem8.0, в режимі оптимізації всіх структурних параметрів з нормою градієнта <0,01. Для молекулярного іону гуаніну можна виділити такі пари зв'язків (див. рис. 3).

1) C3 – C8, N4 – C3; 2) C3 – C8, N6 – C5; 3) C3 – C8, C3 – C8, C5 – N4; 4) N4–C3, N6 – C5; 5) C5 – N4, N6 – C5; 6) N9 – C10, N11 – C7. Ймовірності розривів цих пар зв'язків слід вважати незалежними, а новоутворені фрагменти можуть бути джерелом

подальшого розпаду. Таким чином, існують незалежні паралельно-послідовні схеми фрагментації.

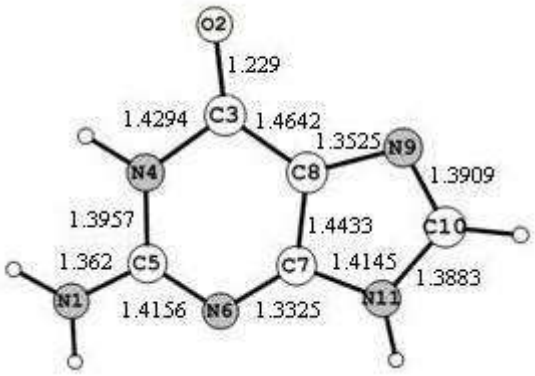


Рис. 3. Розподіл довжин зв'язків для іона молекули гуаніну.

Проілюструємо сказане детальніше. Розриви зв'язків C3 – C8, N4 – C3. Молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент $C_4H_5N_5$ і продукує заряджений фрагмент CO^+ (m/z=28). Лінія з m/z=28 є третьою за інтенсивністю у спектрі гуаніну. Деякий внесок у інтенсивність цієї лінії вносить і заряджений фрагмент CH_2N^+, утворений при розриві зв'язків N9 – C10, N11 – C7 та C5 – N4, N6 – C5, хоча цей внесок не повинен бути значним, про що свідчать довжини їх зв'язків. У свою чергу, фрагменти CH_2N^+, втрачаючи атом водню, формують CHN^+ (m/z=27). Подібна картина спостерігається і в молекулі аденіну. Слід сказати, що лінія з m/z=28 непомітна в спектрах, приведених в роботах [9, 10]. Натомість, вона помітно себе проявила у спектрі, отриманому авторами [7]. Зауважимо, що ідентифікація лінії m/z=28 з фрагментом CO^+ має своє непряме експериментальне підтвердження. Так, у роботі [6] був вивчений фотоемісійний спектр урацилу, ініційований електронним ударом. Урацил, подібно до гуаніну, має бокові атоми кисню. Було виявлено, що декілька інтенсивних ліній у спектрі чудово ідентифікуються з молекулярними смугами іона CO^+.

Розриви зв'язків C3 – C8, C5 – N4. Молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент $C_4H_4N_4$ і продукує заряджений фрагмент $CHNO^+$ (m/z=43). Лінія з m/z=43 є другою за інтенсивністю у спектрі гуаніну. Розрив зв'язків N4 – C3, N6 – C5 також може формувати заряджений фрагмент $CH_3N_2^+$ з m/z=43. Зауважимо, що ймовірності розриву пар зв'язків C3 – C8, C5 – N4 та N4 – C3, N6 – C5, згідно наших розрахунків, є рівновеликими. У свою чергу, фрагмент $CH_3N_2^+$ з m/z=43, втрачаючи водень, продукує CH_2N_2 (m/z=42). У випадку молекули аденіну лінія m/z=43 значно менша за інтенсивністю. На нашу думку, це пояснюється тим, що зв'язок C9 – N8 при переході від молекули до молекулярного іону помітно посилюється.

Розриви зв'язків C7 – N6, C5 – N4. Молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент CH_2N_2 і продукує заряджений фрагмент $C_4H_3N_3O^+$ з m/z=109, який, в свою чергу, втрачаючи водень, формує фрагмент $C_4H_3N_3O^+$ з m/z=108. При послідовній втраті CHN фрагмент $C_4H_3N_3O^+$ продукує іони з m/z=82, 55. Є припущення, що при утворенні фрагментів $C_4H_3N_3O^+$, $CH_3N_2^+$ з m/z=43 виникає помітна ймовірність захоплення ними атома водню, внаслідок чого синтезуються фрагменти $C_4H_4N_3O^+$ з m/z=110 та $CH_4N_2^+$ з m/z=44.

Для появи іонів з m/z=54, 53 слід допустити розриви трьох зв'язків: C3 – C8; C7 – C8; N11 – C7. Молекулярний іон $C_5H_5N_5O^+$ втрачає нейтральний фрагмент $C_3H_3N_3O$ і продукує заряджений фрагмент $C_2H_2N_2^+$, який, втрачаючи водень, формує іон $C_2HN_2^+$. Іони при m/z=135 і m/z=134 можуть утворитися із молекулярного іону гуаніну при втраті ним, відповідно, нейтральних фрагментів NH_2 і NH_3.

Приведена фрагментаційна схема уявляється найбільш вірогідною, однак не виключає перебіг фрагментації також і за іншими шляхами.

Висновки

Досліджено процес іонізації та дисоціативної іонізації ізольованих молекул азотистої основи нуклеїнової кислоти гуаніну при їх зіткненнях з низькоенергетичними електронами. Вперше отримано дані про абсолютні величини повного та парціальних перерізів утворення позитивних іонів молекул гуаніну. Експеримен-

тально отримано мас-спектр гуаніну при енергії бомбардуючи електронів 95 еВ, проаналізовано основні схеми утворення іонних фрагментів.

Отримані дані можуть бути використані для оцінки радіаційних змін у молекулах ДНК і РНК при внутрішньому β − опроміненні біооб'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cobut V., Frongillo Y., Patau J.P., Goulet T., Fraser M.-J., Jay-Gerin J.-P. Monte Carlo simulation of fast electron and proton track sinliquid water. I. Physical and physico-chemical aspects. Radiat. Phys. Chem. 1998. 51 (3), 229–243.
2. Huels Michael A., Hahndorf Ina, Illenberger Eugen, Sanche Léon. Resonant dissociation of DNA bases by subionization electrons // Journal of Chemical Physics. – 1998. – V. 108, Iss. 4. – P. 1309-1312.
3. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I., Shafranyosh M.I. Absolute cross sections of positive and negative ion production in electron collision with cytosine molecules// J. Phys. B. – 2006. - v.39. - P. 4155- 4162.
4. Aflatooni K., Scheer A.M., Burrow P.D. Total dissociative electron attachment cross sections for molecular constituents of DNA // J. Chem. Phys. – 2006.– V. 125.– P. 054301–1 – 054501-5.
5. Шафраньош И.И., Суховия М.И., Шафраньош М.И., Шимон Л.Л. Процессы образования положительных и отрицательных ионов молекул тимина, инициируемые медленными електронами // ЖТФ. – 2008. – Т.78, вып.12. – С. 7-11.
6. Shafranyosh I.I., Sukhoviya M.I. Inelastic collisions of the uracil molecules with electrons // J. Chem. Phys. 2012. − V. 137(18). – P. 184303-184309.
7. Rice J. M., Dudek G. O. Mass spectra of nucleic acid derivatives. II. Guanine, adenine, and related compounds // J. Am. Chem. Soc., 1967. - 89 (11), P. 2719 – 2725.
8. NIST Standard Reference Database. Webpage (http://webbook.nist.gov/chemistry). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Database for Organic Compounds(SDBS). Webpage (http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
9. Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Agafonova A.S. Electron impact ionization of gas-phase guanine near the threshold // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2009. – 42. − 025101 (6pp).
10. Plekan O., Feyer V., Richter R., Coreno M., de Simone M., Prince K.C. Photofragmentation of guanine, cytosine, leucine and methionine // Chem. Phys. – 2007. – 334. – P. 53-63.
11. Verkin B.I., Sukodub L.F., Ianson I.K. Ionization potentials of nucleic acid nitrogenous bases. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1976, 228(6): 1452-5.
12. Hush N.S., Cheung A.S. Ionization potentials and donor properties of nucleic acid bases and related compounds // Chem. Phys. Lett. – 1975. – Vol. 34, Iss. 1, P 11-13.
13. Шваб Р.Л., Шафраньош М.І., Стецович В.В., Суховія М.І., Шафраньош І.І. Про утворення позитивних і негативних іонів молекул аденіну, викликане повільними електронами // Науковий Вісник Ужгородського університету, Серія Фізика. – 2009. – Вип. 25. – С. 195–201.
14. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений – Москва: Химия, 1993. – 248 с.
15. Шваб Р.Л., Минда І.Ю., Стецович В.В., Стукалов О.М., Суховія М.І., Шафраньош І.І. Експериментальне та квантово-хімічне моделювання процесів утворення позитивних і негативних іонів аденіну електронним ударом // Вісн. Черкас. ун-ту. Сер. Хім. Науки. – 2010. – Вип. 175. – С. 54–57.
16. Dewar M.J.S., Zoebish E.G., Headly E.E., Stewart J.J. AM1: A general purpose quantum mechanical molecular model // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107, N 13. – P. 3902-3909.

Стаття надійшла до редакції 27.01.2014

M.I. Shafranyosh[1], A.V. Zhigan[1], Yu.Yu. Svyda[1], M.I. Sukhoviya[1],
V.S. Silvashi[1], I.I. Shafranyosh[1],
B.P. Minaev[2], G.V. Baryshnikov[2], V.A. Minaeva[2]
[1]Uzhhorod National University, Voloshina Str., 54, Uzhhorod, 88000
[2]Cherkasy National University named after Bogdan Khmelnitsky
Blv. Shevchenka, 81, Cherkasy, 18031

IONIZATION OF GUANINE MOLECULES IN COLLISIONS WITH ELECTRONS

The investigations of the positive ionization processes of nucleic acid base guanine were made using crossed electronic and molecular beams. Mass-spectrums were measured and absolute and partial sections of guanine molecules ionization were determined. The energy dependence was determined for the cross-section of formation positive guanine ions at the electron energy interval from the formation threshold up to 200 eV. The total positive guanine ions production cross reaches the $(3,2 \pm 0,15)\cdot10^{-15}$ cm^2at the 95 eV electron energy.

Keywords: ionization, guanine, DNA, electron impact.

М.И. Шафраньош[1], А.В. Жиган[1], Ю.Ю. Свида[1], М.И. Суховия[1],
В.С. Сильваши[1], И.И. Шафраньош[1],
Б.П. Минаев[2], Г.В. Барышников[2], В.А. Минаева[2]
[1]Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
[2]Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, бульвар Шевченка, 81, Черкассы, 18031

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ ГУАНИНУ В СТОЛКНОВЕНИЯХ С ЭЛЕКТРОНАМИ

В условиях пересекающихся электронного и молекулярного пучков, исследованы процессы образования положительных ионов азотистой основы нуклеиновых кислот - гуанина. Измерены масс-спектры, определены полные и парциальные сечения ионизации молекул гуанина. Измерена энергетическая зависимость полного сечения ионизации в интервале энергий от порога до 200 эВ. Установлено, что абсолютная величина полного сечения образования положительных ионов гуанина составляет $(3,2 \pm 0,15)\cdot10^{-15}$ $см^2$ при энергии электронов 95 эВ.

Ключевые слова: ионизация, гуанин, ДНК, электронный удар.

УДК 621.373.826.038.823

А.О. Малініна, О.М. Малінін
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: alex.malinin@uzhnu.edu.ua

ЕМІСІЯ ЕКСИПЛЕКСНОЇ МОЛЕКУЛИ МОНОБРОМІДУ РТУТІ В ГАЗОРОЗРЯДНІЙ ПЛАЗМІ НА СУМІШІ ПАРІВ ДИБРОМІДУ РТУТІ ТА АРГОНУ

Представлені результати досліджень емісії ексиплексної молекули монобромідy ртуті в газорозрядній плазми на суміші парів дибромідy ртуті та аргону. Встановлені парціальні тиски парів дибромідy ртуті та аргону, при яких спостерігалась максимальна середня і імпульсна потужності випромінювання, в синьо-зеленій спектральної області ($\lambda_{макс.}$ = 502 нм) 240 мВт та 16 Вт, відповідно. Дано пояснення збільшення потужності випромінювання у 1.3 рази порівняно з сумішшю парів дибромідy ртуті і гелію.

Ключові слова: газорозрядна плазма, випромінювання ексиплексних молекул, видимий спектральний діапазон, суміш парів дибромідy ртуті та газів, потужність випромінювання.

Вступ

Емісія ексиплексної молекули монобромідy ртуті в газорозрядній плазмі на суміші парів дибромідy ртуті та газів відіграє важливу роль у створенні ефективних газорозрядних джерел когерентного та спонтанного випромінювання у синьо-зеленій спектральній області з довжиною хвилі в максимумі інтенсивності ($\lambda_{макс.}$) 502 нм. Створення газорозрядної плазми та збудження компонент робочої суміші здійснювалося при атмосферному тиску в об'ємному, тліючому, бар'єрному та поверхневому розрядах. Дослідження її емісійних характеристик були проведені у випромінювачах з робочими об'ємами $\geq 200 \cdot 10^{-6} м^3$ і $\sim 1 \cdot 10^{-6} м^3$. Такі об'єми необхідні для створення джерел випромінювання в синьо-зеленій спектральній області з великими і малими значеннями потужності випромінювання, і які використовуються для вирішення різних наукових і прикладних задач [1-4]. У цих джерелах випромінювання в якості буферного газу в основному застосовувався гелій та неон. Для ряду наукових і технологічних застосувань необхідно використання в робочій суміші більш "важки" буферні гази, ніж гелій та неон, які володіють меншою проникаючою здатністю через стінки випромінювача і тим самим, забезпечуючи більший ресурс роботи джерела випромінювання.

Метою дослідження було виявити закономірності в емісії екіплексної молекули монобромідy ртуті в газорозрядної плазми на суміші парів дибромідy ртуті з аргоном, визначити парціальний тиск буферного газу аргону, при якому досягається максимальна потужність випромінювання в синьо-зеленому спектральному діапазоні.

Експериментальна установка і методика експерименту

Дослідження емісійних характеристик газорозрядної плазми на суміші парів дибромідy ртуті та аргону здійснювалися на експериментальній установці, блок-схема якої представлена на рис. 1. Основними блоками експериментальної установки були: газорозрядна кювета (ГК), система відкачування і напуску газу (СОГ), генератор імпульсних напруг (ГІН) та система реєстрації випромінювання. Реєструюча система включала в себе: монохроматор (М) СД- 7, фотоприймач (ФП) фотоелектронний помножувач ФЕП-106 і ЕЛУ-14 ФС, підсилювач електричних сигналів (П) У5 - 9, самописець (СП)

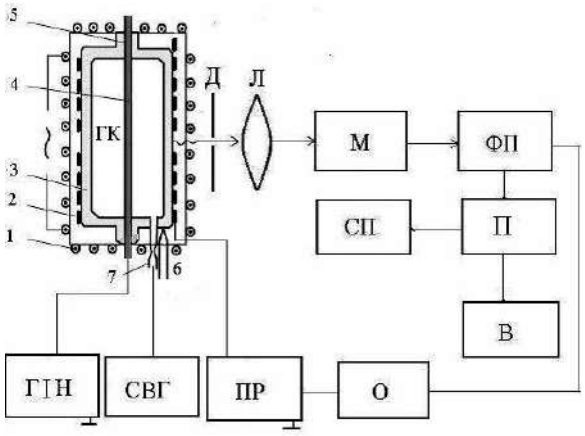


Рис. 1. Блок-схема експериментальної установки: ГК - газорозрядна кювета (1 – електронагрівач, 2 – зовнішній (сітчастий) електрод, 3 – кювета, 4 – внутрішній електрод, 5 – металевий ввід, 6 – термопара, 7- капіляр), СВГ- система відкачки і напуску газу, ГІН - генератор імпульсних напруг, Д-діафрагма, Л-лінза, М-монохроматор СД-7, ФП - фотоприймачі (фотоелектронний помножувач ФЭУ-106, ЭЛУ-ФС 14), П - підсилювач електричних сигналів У5-9, СП - самописець КСП-4, В - вольтметр Щ4300, О- осцилограф С1-72, ПР- пояс Роговського.

КСП- 4, вольтметр (В) Щ4300, осцилограф (О) С1-72 та пояс Роговського (ПР).

Газорозрядна плазма на сумішах парів диброміду ртуті та аргону створювалася бар'єрним розрядом (БР) в ГК, в між електродному просторі всередині кварцової трубки товщиною стінки 1 мм, зовнішнім діаметром 9 мм і довжиною 70 мм (рис. 1). Відстань між внутрішнім електродом (4) круглого перерізу (діаметром 0.5 мм) і зовнішнім електродом (4) становила 3.25 мм. Внутрішній електрод, який виконаний з молібдену, розташований по осі трубки, а зовнішній (перфорований з коефіцієнтом пропускання випромінювання 72 %) – на поверхні трубки. Торці трубки заварені, на одному з них вварений металевий ввід (6), який забезпечує підведення енергії від джерела живлення на електрод. Для зменшення виходу парів диброміду ртуті з газорозрядної кювети в СОГ до газорозрядної кюветі приварено патрубок (7), в середині якого знаходиться капіляр діаметром 0.5 мм.

Живлення розряду вироблялося від генератора імпульсних напруг. В якості комутатора в генераторі використовувався тиратрон ТГІ 1-35/3. Накопичувана ємність в генераторі набиралася з малоіндуктивних конденсаторів КВІ-3. Перезарядка ємності здійснювалася через первинну обмотку трансформатора, що з коефіцієнтом трансформації 1:3. У процесі експериментів імпульсна напруга і струм на електродах випромінювача підтримувалися на рівні 2.5 кВ та 8.6 А, відповідно, частота повторення імпульсів становила 6 кГц , накопичувана ємність – 1.36 нФ.

Робочі суміші готувалися безпосередньо в об'ємі випромінювача. Порошок диброміду ртуті ($HgBr_2$) у кількості 60 мг рівномірно насипався всередину випромінювача. У дослідженнях оптичних характеристик випромінювання газорозрядної плазми парціальні тиску насичених парів диброміду ртуті створювалися шляхом саморазогріву робочої суміші за рахунок дисипації енергії розряду, а також шляхом підігріву її зовнішнім електронагрівником при створенні парціальних тисків парів диброміду ртуті вище 0.1 кПа. Після завантаження солі здійснювалося зневоднення джерела випромінювання шляхом прогріву при температурах 70^0C і відкачування протягом 2 год. за допомогою системи відкачування і напуску газів через капіляр (7). Значення парціального тиску насичених парів диброміду ртуті визначалися по температурі найбільш холодної точки випромінювача на підставі інтерполяції довідкових даних роботи [5]. Парціальний тиск аргону вимірювалися зразковим мембранним манометром (МО, клас точності 0.15).

Випромінювання розряду реєструвалося в напрямку перпендикулярному бічній поверхні кварцової трубки випромінювача і аналізувалося після проходження через діафрагму (Д) та лінзу (Л). Спектри випромінювання реєструвалися за допомогою дифракційного монохроматора СД- 7 (решітка 600 штр. / мм) в спектральному діапазоні 380-600 нм. Роздільна здатність системи реєстрації становила 2.4 нм. Калібрування системи реєстрації проводилася за допомогою еталонної вольфрамової лампи СІ 8-200 при температурі нитки накалу Т = 2173 К.

Імпульси напруги, струму та випромінювання реєструвалися за допомогою осцилографа С1 - 72, сигнал на який подавався з дільника напруги, інтегруючого ланцюга каліброваного пояса Роговського, відповідно та фотоприймача (ЭЛУ-ФС 14).

Середня потужність випромінювання джерела вимірювалася за допомогою приладу «Кварц-01». Оптичний сигнал після проходження діафрагми площею 0.25 $см^2$ потрапляв на світлофільтр СЗС-16 з максимумом пропускання на довжині хвилі λ = 500 нм, після чого на вимірювальну головку приладу. Потужність, що випромінюється всією поверхнею джерела випромінювання, визначалася із виразу[6]:

$$P_{випр.} = \Omega_0 P_{пр.}/\Omega_{пр.},$$

де $P_{пр.}$ - потужність, що реєструється фотоприймачем; Ω_0 - еквівалентний тілесний кут (для циліндричної поверхні його значення становить π^2 [23]); $\Omega_{пр.} = S_{пр.}/l_0^2$ – тілесний кут фотоприймача, $S_{пр.}$ - площа віконця фотоприймача; l_0-відстань, на якій розташований фотоприймач від джерела випромінювання.

Імпульсна потужність визначалася на підставі відомої середньої потужності ($P_{сер.}$), тривалості ($\Delta\tau$) і частоти слідування імпульсів (f) із виразу:

$$P_{сер.} = P_{імп.} \cdot \Delta\tau \cdot f.$$

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження проводилися в суміші $HgBr_2$: Ar. Парціальний тиск парів дибромід ртуті в експериментах підтримувався постійним і становив значення 0.6 кПа, він був вибраний оптимальним, при якому спостерігалася максимальна інтенсивність випромінювання в наших експериментах із дослідження оптичних характеристик газорозрядної плазми на суміші $HgBr_2$: Не [3]. Тиск аргону змінювався в діапазоні 106-123 кПа.

Відразу після ініціації бар'єрного розряду спостерігався філаментарний режим горіння БР, набір мікро розрядів між металевим електродом і внутрішньою поверхнею кварцової трубки (3) випромінювача. Колір розряду в початковій стадії (перші 30 с) визначався буферним газом аргоном. У наступний час розряд світився синьо-зеленим кольором. При цьому спостерігався в основному дифузний та однорідний характер розряду.

В отриманих спектрах у видимому діапазоні істотно виділяється спектральна смуга з максимумом при довжині хвилі λ = 502 нм, яка має слабо розріджену коливну структуру та відповідає електронно-коливному переходу $B^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ ексиплексної молекули HgBr*. Основна частина інтенсивності випромінювання спектральної смуги сконцентрована в діапазоні довжин хвиль 512 – 475 нм. Форма смуги та її ширина на напіввисоті (15-16 нм) аналогічна смугам, відповідним переходу B→X монобромід ртуті, наведених у роботах, в яких створення бар'єрного розряду на сумішах парів дибромід ртуті, гелію та інших газів здійснювалося в кварцових трубках, як великих розмірів, так і малогабаритних джерелах випромінювання. Спостерігалося різке збільшення інтенсивності випромінювання в спектрі з боку ділянки з великими довжинами хвиль і повільне зменшення її в області менших довжин хвиль.

На рис. 2 представлені результати досліджень залежності потужності випромінювання ексиплексних молекули HgBr* від парціального тиску аргону. Крім того, на рис. 2 приведена крива залежності потужності випромінювання HgBr* від парціального тиску гелію, яка нами визначалася з метою порівняння результатів емісії монобромід ртуті для двох різних газів. Спостерігається збільшення потужності випромінювання ексиплексних молекул HgBr* з підвищенням парціальних тисків, як аргону, так і гелію від величини 106.5 кПа до 114.4 і 122.2 кПа аргону і гелію, відповідно. Подальше підвищення парціальних тисків, як аргону, так і гелію призводить до зменшення потужності випромінювання. Крім того, спостерігається зсув максимуму потужності випромінювання в область більш низьких тисків у суміші з аргоном

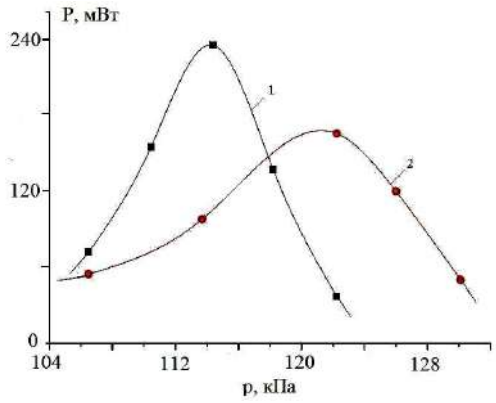


Рис. 2. Залежність потужності випромінювання ексиплексних молекул HgBr * (λ 502 нм) від парціального тиску буферного газу для суміші: $HgBr_2$/Ar. Парціальні тиски насичених парів $HgBr_2$ = 0.6 кПа, аргону 116 кПа. Амплітуда імпульсу напруги 2500 В. Частота слідування імпульсів накачки f = 6000 Гц.

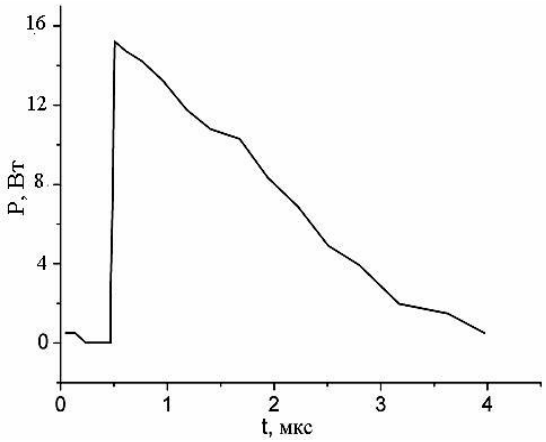


Рис. 3. Імпульсна потужність випромінювання ексиплексних молекул HgBr * (λ 502 нм) суміші: $HgBr_2$/Ar. Парціальні тиску насичених парів $HgBr_2$ = 0.6 кПа, аргону 116 кПа. Амплітуда імпульсу напруги 2500 В. Частота слідування імпульсів накачки f = 6000 Гц.

та більшої її величини (в ~1.3 рази) порівняно з сумішшю з гелієм. Помилка вимірювань потужності випромінювання не перевищувала 5 %.

На рис. 3 представлена імпульсна потужність випромінювання молекул HgBr* (λ 502 нм) в газорозрядній плазмі бар'єрного розряду для співвідношення компонент суміші ($HgBr_2$/Ar), при якому досягався максимум середньої потужності випромінювання.

Виникнення емісії спектральних смуг з максимумом на довжині хвилі λ = 502 нм електронно-коливного переходу $B^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ ексиплексних молекул HgBr* в газорозрядній плазмі на суміші парів дибромідy ртуті з аргоном відбувається внаслідок процесів, що приводять до утворення і руйнування - $B^2\Sigma^+_{1/2}$ стану монобромідy ртуті, основними з яких є [7, 8]:

$$HgBr_2 + e \rightarrow HgBr^* + \begin{cases} Br + e & (1) \\ Br^- & (2) \end{cases},$$

$$HgBr^* \rightarrow HgBr + h\nu, \quad (3)$$

$$HgBr^* + M \rightarrow HgBr + M + \Delta E. \quad (4)$$

Перерізи процесів (1) і (2) складають значення $7.5 \cdot 10^{-21}$ м^2 та $1 \cdot 10^{-21}$ м^2, відповідно [7].

Кінетичне рівняння для населеності - $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану HgBr*:

$$\frac{d[HgBr^*]}{dt} = k_Д\,[HgBr_2][N_e] - \tau_p^{-1}\,[HgBr^*] - k_T\,[HgBr^*][M], \quad (5)$$

де $k_Д$ - константа швидкості дисоціації молекул $HgBr_2$ електронним ударом, τ_p – радіаційний час життя - стану HgBr *, k_T – константа швидкості гасіння - стану HgBr*; [HgBr *], [$HgBr_2$], [Ne], [M] – концентрації HgBr*, $HgBr_2$, електронів і гасячих молекул та атомів ($HgBr_2$, Ar), відповідно.

Для квазістаціонарного випадку із рівняння (5) інтенсивність емісії:

$$I^{-1}_{HgBr^*} = \alpha(1 + k_T\,\tau_p\,[M]), \quad (6)$$

де $\alpha = (k_Д\,h\nu\,[HgBr_2][N_e])^{-1}$.

Різке збільшення інтенсивності з боку ділянки в спектрі з великими довжинами

хвиль і повільне її зменшення в області коротких довжин хвиль пояснюється ходом потенційних кривих (збуджений $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стан здвинуто в бік більших між'ядерних відстаней відносно $X^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану) і процесами релаксації заселеності верхніх коливальних рівнів збудженого електронного стану, які проходять швидше, ніж електронно-коливальний перехід на основні $X^2\Sigma^+_{1/2}$ - стан [9] .

Константи швидкості процесів, що призводять до утворення та загибелі молекул HgBr* для приведеного електричного поля (E / N) = 20 Тд, при якому проводились дослідження, а також час життя - стану HgBr*, представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Константи швидкості процесів, що призводять до утворення і загибелі молекул HgBr* для приведеного електричного поля (E / N) = 20 Тд, а також час життя - стану HgBr*

Процес	Константа швидкості процесу Час життя $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану HgBr*	Джерело
$HgBr_2+e\rightarrow HgBr^* + Br + e$	$8.1\cdot10^{-15}$ м^3/с	E/N=20 Тд, розрахунок
$HgBr_2+e\rightarrow HgBr^* + Br^-$	$1.6\cdot10^{-16}$ м^3/с	E/N=20 Тд, розрахунок
$HgBr^*\rightarrow HgBr + h\nu$	23.7 нс	[10]
$HgBr^*+Ar \rightarrow HgBr+ Ar+ \Delta E$	$7.2\cdot10^{-20}$ м^3/с	[11]
$HgBr^*+HgBr_2\rightarrow HgBr + HgBr_2+ \Delta E$	$2.7\cdot10^{-16}$ м^3/с	[8]

Хід потужності випромінювання ексиплексних молекул HgBr* від парціального тиску аргону (рис. 2) викликаний, насамперед, наступними процесами: підвищенням концентрації електронів при збільшенні парціального тиску аргону в суміші, зміною частки енергії розряду, яка витрачається на нагрівання робочої суміші; зміною середньої енергії електронів і константи швидкості збудження монобромiду ртуті в залежності від значень параметра E / N, а також процесом гасіння $B^2\Sigma^+_{1/2}$- стану молекули HgBr* при зіткненні з атомами аргону [10]. При збільшенні парціального тиску аргону в суміші зменшується значення параметра E/N. Це призводить до підвищення частки потужності розряду, що йде на пружне розсіяння електронів на атомах аргону і молекулах дибромiду ртуті, що призводить до нагрівання суміші і, відповідно, до підвищення парціального тиску парів дибромiду ртуті та інтенсивності випромінювання ексиплексних молекул HgBr*. Крім того, збільшення потужності випромінювання із збільшенням парціального тиску аргону сприяє підвищення концентрації електронів, яка зростає із збільшенням концентрації компонент робочої суміші. Наявність максимуму і подальше зменшення потужності випромінювання ексиплексних молекул HgBr* при підвищенні парціального тиску аргону викликано процесом гасіння цього стану молекул монобромiду ртуті при зіткненні їх з атомами аргону [10].

$$HgBr^* + Ar\rightarrow HgBr + Ar + \Delta E, \qquad (7)$$

де ΔE - різниця енергії в реакції.

Вище певного значення парціальних тисків аргону процес гасіння (7) буде відігравати велику роль у зв'язку, з чим і відбувається зменшення яскравості випромінювання.

Константа швидкості цього процесу становить величину $7.2\cdot10^{-20}$ м^3/с [10].

Підвищення потужності випромінювання в розряді на суміші парів дибромiду ртуті з аргоном порівняно з сумішшю парів дибромiду ртуті і гелію (рис. 2), викликане процесом гасіння вище розміщених по енергії $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ – станів молекул монобромiду ртуті із передачею збудження на $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стан:

$$HgBr_2+e\rightarrow HgBr_2(D)\rightarrow HgBr(C^2\Pi_{1/2}, D^2\Pi_{3/2}) + M\rightarrow HgBr(B^2\Sigma^+_{1/2})+M+\Delta E_{1,2}, \qquad (8)$$

де E_1, E_2 - різниця енергій збудження $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ і $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - станів молекули монобромiду ртуті. Необхідною умовою в цьому випадку має бути в першу чергу більше значення константи швидкості

гасіння аргоном в порівнянні з гелієм станів $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ - монобромiду ртуті. Подібний процес (процес гасіння вище лежачого стану - $C^2\Pi_{1/2}$) з передачею населеності на нижче стоячий $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стан спостерігався раніше для ексиплексної молекули монойодіду ртуті [12].

Висновок

Конструкція газорозрядного джерела випромінювання забезпечувала дифузний і однорідний характер розряду, площа світіння якого становила величину $19.8 \cdot 10^{-4}$ м^2, а протяжність 0.07 м.

Газорозрядна плазма бар'єрного розряду на суміші парів дибромiду ртуті та аргону дає емісію спектральної смуги ексиплексних молекул монобромiду ртуті у синьо-зеленій спектральної області ($\lambda_{макс.}$ = 502 нм). Величина потужності випромінювання (240 мВт) у цій спектральній смузі була вище в 1.3 рази потужності випромінювання в такій же спектральній смузі в суміші парів дибромiду ртуті з гелієм . Крім того, спостерігався зсув максимуму потужності випромінювання в область більш низьких тисків у суміші з аргоном порівняно з сумішшю з гелієм. Можна очікувати збільшений ресурс роботи в порівнянні з джерелами випромінювання на суміші парів дибромiду ртуті з гелієм в зв'язку з меншою проникаючою здатністю аргону порівняно з гелієм через стінки випромінювача.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Burnham R., Schimitschek E.J. High-power blue-green lasers // Laser Focus. – 1981. – No.6. – P. 54-61.
2. Kogelschatz U.U. Dielectric barrier discharges: Their history, Discharge physics and industrial applications Kogelschatz // Plasma Procecessing. – 2003. - V.23, No.1. - P. 1-46.
3. Малинина А.А. Гуйван Н.Н., Шуаибов А.К. Оптические характеристики и параметры газоразрядной плазмы на смеси паров дибромида ртути с гелием // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76. – №5. – С. 752-759.
4. Романенко В.Д. // Биотехнология культивирования гидробионтов. Киев, 1999. - 264 с.
5. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. - 392 с.
6. Сапожников Р.А.. Теоретическая фотометрия. М.: Энергия, 1977. – 264 с.
7. Malinin A.N. Excitation of the $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - state of mercury monohalides by electron impact // Laser Physics. – 1997. – V.7. – № 6. – P. 1168-1176.
8. Malinin A.N. The Efficiency of the Quenching of the $B^2\Sigma^+_{1/2}$- State in Mercury Monohalides by Halogen-Containing Molecules in Active Media of HgCl, HgBr, and HgI Excimer Lasers // Laser Physics. – 1997. – V. 7. – № 6. –P. 1177-1181.
9. Дацюк В.В., Измайлов И.А., Кочелап В.А. Колебательная релаксация эксимерных молекул // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – С. 439-464.
10. Roxlo C., Mandl A. Quenching kinetics for the HgBr ($B^2\Sigma^+_{1/2}$) and HgJ ($B^2\Sigma^+_{1/2}$, $C^2\Pi_{1/2}$) state // J.Chem.Phys. - 1980. - V.72,№1. - P. 541-543.
11. Waynant R.W., Eden J.G. HgX(B) radiative lifetime by fast photolysis of HgX_2 (X=Br, J) // Appl.Phys.Lett. – 1978. – V.33. – N8. – P. 708-710.
12. Бажулин С.П., Басов Н.Г., Бугримов С.Н. и др. Сине-фиолетовый HgI/HgI_2-лазер с широкополосной оптической накачкой линейно-стабилизированным поверхностным разрядом // Квантовая электроника. – 1986. – Т.13. – №5. – С. 1017-1019.

Стаття надійшла до редакції 15.05.2014

A.A. Malinina, A.N. Malinin
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Ukraine, Voloshin Str., 54

EMISSION OF MERCURY MONOBROMIDE EXCIPLEX IN GAS-DISHARGE PLASMA BASED ON MIXTURE OF MERCURY DIBROMIDE VAPOR AND ARGON

We present the results of investigations of an emission of a mercury monobromide exciplex in gas-discharge plasma based on a mixture of mercury dibromide vapor and argon. Established partial vapor pressure mercury dibromide and argon at which observed maximum average power and pulse radiation in the blue-green spectral region ($\lambda_{max.}$ = 502 nm) of 240 mW and 16 W, respectively. Explaining to increasing power radiation 1.3 times is given as compared to mixture of mercury dibromide vapor and helium.

Keywords: gas-discharge plasma, radiation exciplex visible spectral range, a mixture of mercury dibromide vapor and gases, radiation power.

А.А. Малинина, А.Н. Малинин
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЭМИССИЯ ЭКСИПЛЕКСНОЙ МОЛЕКУЛЫ МОНОБРОМИДА РТУТИ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ НА СМЕСИ ПАРОВ ДИБРОМИДА РТУТИ И АРГОНА

Представлены результаты исследований эмиссии эксиплексной молекулы монобромида ртути в газоразрядной плазме на смеси паров дибромида ртути и аргона. Установлены парциальные давления паров дибромида ртути и аргона, при которых наблюдалась максимальная средняя и импульсная мощности излучения в сине-зеленой спектральной области ($\lambda_{макс.}$ = 502 нм) 240 мВт и 16 Вт соответственно. Дано объяснение увеличению мощности излучения 1.3 раза по сравнению со смесью паров дибромида ртути и гелия.

Ключевые слова: газоразрядная плазма, излучение эксиплексных молекул, видимый спектральный диапазон, смесь паров дибромида ртути и газов, мощность излучения.

УДК 658.562:621

В.В. Алексій, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: kaf-teorphys@uzhnu.edu.ua

ШРЕДІНГЕРІВСЬКИЙ ФОРМАЛІЗМ МЕТОДУ СПОТВОРЕНИХ ХВИЛЬ У ЗАДАЧІ ОДНОЕЛЕКТРОННОГО ЗАХОПЛЕННЯ З ОДНОЧАСНОЮ ІОНІЗАЦІЄЮ

Розроблено шредінгерівський формалізм методу спотворених хвиль неперервного спектру для аналізу та розрахунку процесу одноелектронного захоплення з одночасною іонізацією у високоенергетичних іон-атомних зіткненнях. На основі CDW-методу з коректним врахуванням кулонівських асимптотичних умов в обох каналах реакції, отримано аналітичний вираз для амплітуди процесу захоплення з іонізацією, який містить два множники. Один з них описує процес одноелектронного захоплення, а інший – зв'язано-вільний перехід в іоні-залишку мішені. Результати розрахунків перерізів перезарядки з одночасною іонізацією у зіткненнях атома Не з протоном добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: одноелектронна перезарядка, іонізація, спотворена хвиля, міжелектронна взаємодія, амплітуда.

Вступ

Останнім часом предметом інтенсивного експериментального і теоретичного вивчення стали процеси одноелектронної перезарядки та іонізації, двоелектронного захоплення, захоплення з одночасним збудженням чи іонізацією. Це пов'язано зі створенням і експлуатацією пристроїв для здійснення керованого термоядерного синтезу з магнітним утриманням плазми, розробкою нових типів лазерів, проектуванням і використанням прискорювачів важких іонів високих енергій [1]. Детальне вивчення процесів з перерозподілом необхідне також для розуміння механізмів взаємодії іонів з речовиною у конденсованому стані [1, 2].

В даній статті зупинимось на проблемах теоретичного описання процесів захоплення з одночасною іонізацією

$$A^{Z_\alpha+} + B \to A^{(Z_\alpha-1)+} + B^{2+} + e^- \qquad (1)$$

у високоенергетичних зіткненнях атома B з багатозарядним іоном $A^{Z_\alpha+}$.

Як відомо, для визначення хвильових функцій та амплітуд переходів у багаточастинкових системах з парними потенціалами взаємодії можна використовувати різні інтегральні рівняння з компактними ядрами, яким задовольняють хвильові функції або Т-матриці [2-4]. Оскільки точне розв'язання цих рівнянь є вельми складною задачею, часто використовуються наближені підходи, найбільш поширеним з яких є метод спотворених хвиль неперервного спектру [2, 4]. Використання вказаного методу в задачах одно- та двоелектронної перезарядки атомів на багатозарядних іонах приводить до доброго узгодження теорії з експериментальними даними [2, 4, 5]. Привабливою стороною формалізму спотворених хвиль неперервного спектру є акуратне врахування кулонівських ефектів у початковому та кінцевому каналах реакцій з перерозподілом [4-9]. Зазначимо також, що детально розвинуті асимптотичні (за великими прицільними параметрами) методи теорії іон-атомних зіткнень [10-17] незастосовні для обчислення перерізів реакції (1), так як в цьому випадку, навпаки, суттєві малі прицільні параметри.

В даній праці розвинуто шредінгерівський формалізм методу спотворених хвиль неперервного спектру для аналізу та розрахунку перерізів процесу захоплення з одночасною іонізацією (1). Цей процес будемо вивчати на найпростішому прикладі зіткнення атома гелію з протоном. Тим не менш, розвинуті нижче теоретичні

представлення про фізичні особливості процесу захоплення з одночасною іонізацією носять загальний характер. Формальна побудова теорії буде подана у вигляді, придатному для опису зіткнення довільних атомних частинок.

Шредінгерівський формалізм методу спотворених хвиль неперервного спектру

Розгляд задачі будемо проводити на основі квазікласичного варіанту методу спотворених хвиль, коли відносний рух частинок, що зіштовхуються, описується класично. Повний електронний гамільтоніан системи (1), який включає і між'ядерне відштовхування, запишемо у вигляді суми:

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2, \quad (2)$$

де V – повна взаємодія частинок у системі:

$$V = -\sum_{\kappa=1}^{2}\left(\frac{Z_\alpha}{s_\kappa} + \frac{Z_\beta}{x_\kappa}\right) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R}. \quad (3)$$

Тут радіус-вектори $\vec{x}_\kappa$, $\vec{s}_\kappa$, $\vec{r}_\kappa$ описують положення κ-го електрона ($\kappa = 1,2$) відносно центрів інерції атома-мішені B з ядерним зарядом Z_β, налітаючого іона $A^{Z_\alpha +}$ з ядерним зарядом Z_α і середини відрізка R відповідно; r_{12} – відстань між електронами; Δ_κ – тривимірний оператор Лапласа за координатами $\vec{r}_\kappa$.

Суть використовуваного тут методу полягає в розбитті повного гамільтоніана системи H на дві частини:

$$H = H_i + \upsilon_i = H_f + \upsilon_f, \quad H_i = H_0 + V_i, \quad H_f = H_0 + V_f, \quad (4)$$

$$\upsilon_i = V - V_i, \quad \upsilon_f = V - V_f,$$
$$V_i = -\sum_{\kappa=1}^{2}\frac{Z_\beta}{x_\kappa} + \frac{1}{r_{12}}, \quad V_f = -\frac{Z_\alpha}{s_1}, \quad (5)$$

одна з яких – H_i (H_f) (її зазвичай називають канальним гамільтоніаном) – визначає зв'язані стани в системі, а інша – υ_i (υ_f), – дає залишок, який не містить внесків від зв'язаних станів. Уведемо тепер дві хвильові функції $\Psi_i^+(t)$, $\Psi_f^-(t)$, які є точними розв'язками нестаціонарного рівняння Шредінгера

$$\left(H - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi_{i,f}^{\pm}(t) = 0, \quad (6)$$

але задовольняють різним граничним умовам при великих $|t|$:

$$\Psi_i^+(t) \xrightarrow[t\to-\infty]{} \Phi_i^B(t)\,\exp[i\sigma_i(t)] \equiv \varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\,\exp[i\sigma_i(t)]\exp\left\{-i\left[\frac{1}{4}\upsilon^2 t + \frac{1}{2}\vec{\upsilon}(\vec{r}_1+\vec{r}_2) + E_i^B t\right]\right\} =$$
$$= \mathscr{E}_i\,\varphi_i^B\,\exp[i\sigma_i(t)], \quad (7)$$

$$\Psi_f^-(t) \xrightarrow[t\to\infty]{} \Phi_f^A(t)\,\exp[-i\sigma_f(t)] \equiv (2\pi)^{-3/2}\varphi_f^A(\vec{s}_1)\exp[-i\sigma_f(t)]\times$$
$$\times\exp\left\{-i\left[\frac{1}{4}\upsilon^2 t + \frac{1}{2}\vec{\upsilon}(\vec{r}_2-\vec{r}_1) - \vec{k}\vec{x}_2 + (E_f^A + E_k)t\right]\right\} = \mathscr{E}_f\varphi_f^A\,\exp[-i\sigma_f(t)]. \quad (8)$$

Тут використані позначення: $\varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$ – незбурена двоелектронна хвильова функція початкового стану, яка враховує і міжелектронні кореляції; $\varphi_f^A(\vec{s}_1)$ – хвильова функція захоплюваного електрона в атомній частинці $A^{(Z_\alpha-1)+}$; $E = k^2/2$ – кінетична енергія вільного електрона; $\vec{k}$ – відносний імпульс вибитого електрона та іона-залишку $B^{Z_\beta+}$. Кулонівські фази σ_i і σ_f задаються ейкональними формулами, які у даному випадку набувають вигляду:

$$\sigma_i(t)=\frac{Z_\alpha(Z_\beta-2)}{\upsilon}\ln(\upsilon R-\upsilon^2 t),$$
$$\sigma_f(t)=\frac{(Z_\alpha-1)(Z_\beta-1)}{\upsilon}\ln(\upsilon R+\upsilon^2 t)-$$
$$-(Z_\beta/k)\ln(kx_2+\vec{k}\vec{x}_2). \quad (9)$$

Зазначимо, що у фазі $\sigma_f(t)$ замість доданків

$$\frac{(Z_\alpha-1)Z_\beta}{\upsilon}\ln(\upsilon R+\upsilon^2 t)-\frac{(Z_\alpha-1)}{p}\times$$
$$\times\ln(ps_2+\vec{p}\vec{s}_2), \quad (10)$$

де $\vec{p}=\vec{k}-\vec{\upsilon}$, які відповідають взаємодії системи $A^{(Z_\alpha-1)+}$ із залишковим іоном $B^{Z_\beta+}$ та вилітаючим електроном e^-, записано один, асимптотично рівний їм (див., наприклад, [21]) доданок $((Z_\alpha-1)\times$ $\times(Z_\beta-1)/\upsilon)\ln(\upsilon R+\upsilon^2 t)$.

Уведемо хвильову функцію $\chi_i^+(\chi_f^-)$ ("спотворену хвилю"), яка є розв'язком нестаціонарного рівняння Шредінгера в деякому потенціалі $U_i(U_f)$:

$$\left(H_i+U_i-i\frac{\partial}{\partial t}\right)\chi_i^+=0,$$
$$\left(H_f+U_f-i\frac{\partial}{\partial t}\right)\chi_f^-=0. \quad (11)$$

Будемо шукати розв'язки рівнянь (11) у вигляді:

$$\chi_i^+=\Phi_i^B\mathscr{L}_i^+,\ \chi_f^-=\Phi_f^A\mathscr{L}_f^-, \quad (12)$$

де $\mathscr{L}_i^+$, $\mathscr{L}_f^-$ – поправкові функції, які враховують наявність "чужого" потенціального центру. Отримаємо явний вигляд рівнянь для розрахунку спотворень у вхідному $(\mathscr{L}_i^+)$ і вихідному $(\mathscr{L}_f^-)$ каналах реакції. Підставляючи функцію χ_i^+ у вигляді (12) в нестаціонарне рівняння Шредінгера (11), отримаємо рівняння для $\mathscr{L}_i^+$, яке для подальшого використання зручно записати у вигляді:

$$\Phi_i^B\left[T_0-\frac{Z_\alpha}{s_1}-\frac{Z_\alpha(Z_\beta-1)}{R}-i\omega_0^+\right]\mathscr{L}_i^+=\mathscr{F}_i^+, \quad (13)$$

де

$$T_0=H_0-i\frac{\partial}{\partial t};\quad \omega_0^+=\frac{1}{2}\sum_{\kappa=1}^{2}\vec{\upsilon}\vec{\nabla}_\kappa;$$
$$W_i=\upsilon_i-U_i, \quad (14)$$

$$\mathscr{F}_i^+=\left[W_i-Z_\alpha\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{s_2}\right)\right]\chi_i^+ +$$
$$+\mathscr{E}_i\sum_{\kappa=1}^{2}\vec{\nabla}_\kappa\varphi_i^B\vec{\nabla}_\kappa\mathscr{L}_i^+. \quad (15)$$

Аналогічне рівняння можна отримати і для функції $\mathscr{L}_f^-$ у вихідному каналі:

$$\Phi_f^A\left[T_0-\frac{Z_\beta-1}{x_1}-\frac{Z_\beta}{x_2}-\frac{Z_\alpha(Z_\beta-1)}{R}+i\omega_k^-\right]\mathscr{L}_f^-=\mathscr{F}_f^- \quad (16)$$

де

$$\omega_k^-=-\frac{1}{2}\vec{\upsilon}\vec{\nabla}_1-\left(\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{\upsilon}\right)\vec{\nabla}_2,$$
$$W_f=\upsilon_f-U_f, \quad (17)$$

$$\mathscr{F}_f^-=\left[W_f-Z_\alpha\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{s_2}\right)-\left(\frac{1}{x_{12}}-\frac{1}{x_1}\right)\right]\chi_f^- +$$
$$+\mathscr{E}_f\vec{\nabla}_1\varphi_f^A\vec{\nabla}_1\mathscr{L}_f^-. \quad (18)$$

Для успішної реалізації CDW-методу потенціали U_i і U_f, що визначають властивості спотворених хвиль χ_i^+ і χ_f^-, необхідно вибрати виходячи із наступних міркувань:

1. Функція $\chi_i^+(\chi_f^-)$ повинна зберігати основні аналітичні властивості точної хвильової функції повного гамільтоніана $\Psi_i^+(\Psi_f^-)$;
2. Потенціал U_i (U_f) має бути таким, щоб рівняння (13) ((16)) мало розв'язок в класі спеціальних або елементарних функцій;
3. Функція $\chi_i^+(\chi_f^-)$ повинна володіти правильною асимптотичною поведінкою при великих $|t|$, тобто:

$$\chi_i^+(t)\xrightarrow[t\to-\infty]{}\Phi_i^B\exp[i\sigma_i(t)],$$
$$\chi_f^-(t)\xrightarrow[t\to\infty]{}\Phi_f^A\exp[-i\sigma_f(t)], \quad (19)$$

де фази σ_i і σ_f визначаються виразами (9).

Ґрунтуючись на цих міркуваннях, вибираємо потенціали U_i і U_f в наступному вигляді:

$$W_i = \upsilon_i - U_i = Z_\alpha\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{s_2}\right)-\sum_{\kappa=1}^{2}\varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\times \\ \times\vec{\nabla}_\kappa\left[\varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\right]^{-1}, \quad (20)$$

$$W_f = \upsilon_f - U_f = Z_\alpha\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{s_2}\right)-\frac{1}{x_{12}}-\frac{1}{x_1}- \\ -\vec{\nabla}_1\,\varphi_f^A(\vec{s}_1)\vec{\nabla}_1\left[\varphi_f^A(\vec{s}_1)\right]^{-1}, \quad (21)$$

При такому виборі спотворюючих потенціалів рівняння (13), (16) допускають відокремлення змінних і їх розв'язки виражаються через вироджені гіпергеометричні функції:

$$\mathscr{L}_i^+ = N(\nu_A)\,\exp\left\{i\frac{Z_\alpha(Z_\beta-1)}{\upsilon}\ln\left(\upsilon R-\upsilon^2 t\right)\right\}\times \\ \times F(i\nu_A,1,i\upsilon s_1+i\vec{\upsilon}\vec{s}_1), \quad (22)$$

$$\mathscr{L}_f^- = N^*(\nu_B)\,\exp\left\{-i\frac{Z_\alpha(Z_\beta-1)}{\upsilon}\ln\left(\upsilon R+\upsilon^2 t\right)\right\}\times \\ \times\varphi_k^-(\vec{x}_2)\,F(i\nu_B,1,i\upsilon x_1+i\vec{\upsilon}\vec{x}_1), \quad (23)$$

де

$$\varphi_k^-(\vec{x}_2) = (2\pi)^{-3/2}N^*(\xi_B)\exp\left(i\vec{k}\,\vec{x}_2\right)\times \\ \times F\left(-i\xi_B,1,-ikx_2-i\vec{k}\,\vec{x}_2\right), \quad (24)$$

$$N(\nu_j) = \exp\left(\frac{\pi\nu_j}{2}\right)\Gamma(1-i\nu_j), \quad j=(A,B), \\ \nu_A=\frac{Z_\alpha}{\upsilon},\ \nu_B=\frac{Z_\beta-1}{\upsilon}, \quad (25)$$

$$N(\xi_B) = \exp(\pi\xi_B/2)\Gamma(1-i\xi_B), \\ \xi_B = Z_\beta/k. \quad (26)$$

Беручи до уваги умову

$$\lim_{t\to\infty}\left\langle\Phi_f^A\exp\left[-i\sigma_f(t)\right]\middle|\chi_i^+\right\rangle = \lim_{t\to\infty}\left\langle\Psi_f^-\middle|\chi_i^+\right\rangle = 0, \quad (27)$$

що накладається на U_i, представимо шукану амплітуду переходу (тобто захоплення з іонізацією) в prior-формалізмі в наступному вигляді:

$$\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho}) = \lim_{t\to-\infty}\left\langle\Psi_f^-\middle|\Phi_i^B\exp\left[i\sigma_i(t)\right]\right\rangle = \lim_{t\to-\infty}\left\langle\Psi_f^-\middle|\chi_i^+\right\rangle = \\ = -i\int_{-\infty}^{\infty}dt\iint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\;\Psi_f^{-*}\,W_i\,\chi_i^+, \quad (28)$$

Тепер введемо основне припущення розглядуваного методу, приймаючи в якості точної хвильової функції в кінцевому стані Ψ_f^- спотворену хвилю χ_f^-: $\Psi_f^- \cong \chi_f^- = \Phi_f^A\,\mathscr{L}_f^-$. Використовуючи даний вибір Ψ_f^-, а також формули (12), (22) і (23), амплітуду (28) можна записати у вигляді суми двох доданків:

$$\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho}) = a_{if}^{(1)}(\vec{\rho}) + a_{if}^{(2)}(\vec{\rho}), \quad (29)$$

де

$$a_{if}^{(1)}(\vec{\rho}) = -i\int_{-\infty}^{\infty}dt\iint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\,\Phi_f^{A*}\mathscr{L}_f^{-*}\times \\ \times\left\{Z_\alpha\left(\frac{1}{s_2}-\frac{1}{R}\right)\chi_i^+\right\}, \quad (30)$$

$$a_{if}^{(2)}(\vec{\rho}) = -i\int_{-\infty}^{\infty}dt\iint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\,\Phi_f^{A*}\mathscr{L}_f^{-*}\mathscr{E}_i\vec{\nabla}_1\times \\ \times\varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\vec{\nabla}_1\mathscr{L}_i^+. \quad (31)$$

Чисельні оцінки матричних елементів $a_{if}^{(1)}$ і $a_{if}^{(2)}$, показали, що при великих енергіях зіткнення в широкій області прицільних параметрів і зарядів взаємодіючих частинок виконується співвідношення $\left|a_{if}^{(1)}\right| << \left|a_{if}^{(2)}\right|$. Внесок в амплітуду (29) від доданку $a_{if}^{(1)}$ стає істотним лише при малих енергіях зіткнення. Розглянемо амплітуду переходу $\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho})$ з врахуванням лише одного доданку $a_{if}^{(2)}$ і, використовуючи явні вирази для $\mathscr{L}_i^+$, $\mathscr{L}_f^-$, перетворимо її до вигляду:

$$\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho}) = -i(2\pi)^{-3/2}(\rho\upsilon)^{2i\nu}N(\nu_A)N(\nu_B)N(\xi_B)\times \\ \times\int_{-\infty}^{\infty}dt\iint d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2\,\exp\left\{-i\left(\vec{\upsilon}\,\vec{r}_1+\vec{k}\vec{x}_2-\Delta E\,t\right)\right\}\times \\ \times\mathfrak{I}_i\,\mathfrak{I}_f, \quad (32)$$

де

$$\Im_i = \vec{\nabla}_{\vec{x}_1} \varphi_i^B(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\vec{\nabla}_{\vec{s}_1} F(i\nu_A,1,i\upsilon s_1 + i\vec{\upsilon}\,\vec{s}_1);$$
$$\Delta E = E_k + E_f^A - E_i^B, \quad (33)$$

$$\Im_f = \varphi_f^{A*}(\vec{s}_1)F(i\nu_B,1,i\upsilon x_1 + i\vec{\upsilon}\,\vec{x}_1)\times$$
$$\times F\left(i\xi_B,1,ikx_2 + i\vec{k}\,\vec{x}_2\right);\ \nu = Z_\alpha\left(Z_\beta - 1\right)/\upsilon\,. (34)$$

Зауважимо, що використаний нами варіант потенціалів U_i і U_f, очевидно не є єдино можливим. При використанні інших варіантів потенціалу U_f необхідно стежити за тим, щоб функція χ_f^- задовольняла кулонівським граничним умовам (19). Що ж стосується U_i, то будь-яка зміна цього потенціалу викликає зміну оператора переходу. Однак у нашому випадку ця зміна спричинить появу в амплітуді переходу членів, які матимуть різний порядок по $1/\upsilon$, і у відповідності з [18] фізичний зміст має тільки старший із них, який відповідає другому доданку в правій частині рівняння (20). Важливо, що вибір потенціалів U_i і U_f у вигляді (20), (21) не тільки дозволяє найкращим чином описати хід перерізу в області проміжних швидкостей зіткнення, але також дозволяє отримати аналітичні вирази для амплітуди переходу, що особливо зручно для проведення систематичних розрахунків перерізів різних процесів.

Фізичний зміст наближення, зробленого при отриманні хвильових функцій χ_i^+ і $\Psi_f^- \cong \chi_f^-$ таких, що визначаються рівняннями (12), (22)-(26), обговорювалося вище. Зазначимо ряд властивостей, які можна встановити із аналізу їх структури:

1. Хоча спотворені хвильові функції χ_i^+ і χ_f^-, що визначаються як розв'язки рівнянь (11), взагалі-то, не є ортогональними при скінченних значеннях між'ядерної відстані $R(t)$, для них виконується умова асимптотичної ортогональності (27).

2. Хвильові функції початкового і кінцевого станів χ_i^+ і χ_f^- не є нормованими для довільних ρ і t, і отримані за їх допомогою перерізи потребують додаткового перенормування [22]. Часто замість функцій χ_i^+ і χ_f^- використовують нормовані функції $\tilde{\chi}_j^{\pm} = \left(s_{jj}^{\pm}\right)^{-1/2}\chi_j^{\pm}$, де $s_{jj}^{\pm} = \left\langle \chi_j^{\pm} \middle| \chi_j^{\pm} \right\rangle$, $j = i, f$. Однак у випадку розглянутих нами швидких зіткнень чисельні оцінки матричних елементів $s_{jj}^{\pm}$, отримані в [22], показали, що в широкій області значень ρ і t виконується відношення $\left|s_{jj}^{\pm}\right| \approx I$. Дана обставина й обумовлює використання тут формул (12), (22) і (23).

3. Беручи до уваги співвідношення [18]:

$$\lim_{t\to\infty} \ln\left(\frac{\upsilon R + \upsilon^2 t}{\upsilon x_1 + \vec{\upsilon}\,\vec{x}_1}\right) = 0,$$
$$\lim_{t\to-\infty} \ln\left(\frac{\upsilon R - \upsilon^2 t}{\upsilon s_1 + \vec{\upsilon}\,\vec{s}_1}\right) = 0, \quad (35)$$

легко перевірити те, що функції χ_i^+ і χ_f^- мають правильну асимптотичну поведінку (19) при великих $|t|$. Як показано нижче, порушення вказаних асимптотик веде до суттєвого завищення перерізів в області середніх енергій зіткнення.

Розрахунок перерізів реакції перезарядки з одночасною іонізацією у високоенергетичних іон-атомних зіткненнях

Розрахунок перерізів захоплення з іонізацією зручніше проводити з допомогою відомого методу перетворень Фур'є [18]. Квантово-механічна амплітуда розсіяння $\Re_{if}^-(\vec{\eta})$ в границі $\mu \to \infty$ (μ – приведена маса важких часток) є перетворенням Фур'є квазікласичної амплітуди ймовірності $\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho})$ [18]:

$$\Re_{if}^-(\vec{\eta}) = (2\pi)^{-1}\int d\vec{\rho}\,\exp(-i\vec{\eta}\,\vec{\rho})\mathcal{A}_{if}^-(\vec{\rho}), \quad (36)$$

(де $\vec{\eta}$ – двокомпонентний вектор, перпендикулярний вектору $\vec{\upsilon}$: $\vec{\eta}\,\vec{\upsilon} = 0$), звідки за формулою Парсеваля випливає рівність:

$$\sigma_{if}^-(\vec{k}) \equiv \frac{d^2\sigma_{if}^-}{k\,dE_k\,d\Omega_{\vec{k}}} = \int d\vec{\eta}\left|\Re_{if}^-(\vec{\eta})\right|^2,$$

$$\sigma_{if}^{-}\left(\vec{k}\right)\equiv\int d\vec{\eta}\left|\Re_{if}^{-}\left(\vec{\eta}\right)\right|^{2}=\int d\vec{\rho}\left|\mathcal{A}_{if}^{-}\left(\vec{\rho}\right)\right|^{2}. \quad (37)$$

Тут $\sigma_{if}^{-}\left(\vec{k}\right)$ – двічі диференційований (за енергією і кутом вильоту електрона) переріз процесу захоплення з іонізацією; $d\Omega_{\vec{k}}$ – елемент тілесного кута в напрямку вильоту ежектованого електрона. З врахуванням результату (32), вираз (36) для $\Re_{if}^{-}\left(\vec{\eta}\right)$ перетвориться до вигляду:

$$\Re_{if}^{-}\left(\vec{\eta}\right)=N_{AB}\left(\vec{I}\cdot\vec{J}\right), \quad (38)$$

де

$$\vec{I}=\int d\,\vec{s}_1\,\exp\left(i\vec{q}\,\vec{s}_1\right)\varphi_f^{A^*}\left(\vec{s}_1\right)\vec{\nabla}_{\vec{s}_1}\times \times F\left(i\nu_A,1,i\upsilon s_1+i\vec{\upsilon}\,\vec{s}_1\right), \quad (39)$$

$$N_{AB}=\frac{\left(2\pi\right)^{-3/2}}{2\pi i\upsilon}N\left(\nu_A\right)N\left(\nu_B\right)N\left(\xi_B\right),$$

$$\vec{J}=\iint d\,\vec{x}_1\,d\,\vec{x}_2\,\exp\left\{i\left(\vec{p}\vec{x}_1-\vec{k}\vec{x}_2\right)\right\}\times \times F\left(i\nu_B,1,i\upsilon x_1+i\vec{\upsilon}\,\vec{x}_1\right)F\left(i\xi_B,1,ikx_2+i\vec{k}\,\vec{x}_2\right)\times \times\vec{\nabla}_{\vec{x}_1}\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_1,\vec{x}_2\right); \quad (40)$$

$$\vec{p}=-\vec{\eta}+\left(\frac{\Delta E}{\upsilon}-\frac{\upsilon}{2}\right)\hat{\vec{\upsilon}},\ \ \vec{q}=\vec{\eta}-\left(\frac{\Delta E}{\upsilon}+\frac{\upsilon}{2}\right)\hat{\vec{\upsilon}},\ \ \hat{\vec{\upsilon}}=\vec{\upsilon}/\upsilon. \quad (41)$$

Подальші розрахунки можливі тільки для конкретної моделі атома-мішені. Надалі, для опису зв'язаних станів "активних" електронів в атомі Не приймемо наближення незалежних електронів. В даному наближені атомний гамільтоніан H_i (див. формули (4), (5)) набуває вигляду:

$$H_i\cong\sum_{\kappa=1}^{2}\left[-\frac{\Delta_\kappa}{2}-\frac{Z_\beta}{x_\kappa}+\overline{V}_\kappa\left(\vec{x}_\kappa\right)\right]\equiv\sum_{\kappa=1}^{2}H_\kappa^{(i)}, \quad (42)$$

де $H_\kappa^{(i)}$ – одноелектронний гамільтоніан; $\overline{V}_\kappa\left(\vec{x}_\kappa\right)$ – деякий усереднений потенціал, який діє на κ-й електрон атома Не. Потенціал $\overline{V}_\kappa\left(\vec{x}_\kappa\right)$ враховує зміну кулонівського потенціалу ядра, в якому рухається κ-й електрон атома Не і його поява обумовлена присутністю в атомі Не "чужого" електрона.

В наближенні незалежних електронів незбурена хвильова функція початкового стану може бути представлена як добуток двох одноелектронних функцій:

$$\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_1,\vec{x}_2\right)=\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_1\right)\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_2\right). \quad (43)$$

Викладена вище постановка задачі призводить до факторизації матричного елемента (40), причому інтегрування за $\vec{x}_1$ і $\vec{x}_2$ виконується незалежно:

$$\vec{J}=\vec{J}_1\cdot J_2, \quad (44)$$

де

$$\vec{J}_1=\int d\,\vec{x}_1\,\exp\left(i\vec{p}\,\vec{x}_1\right)F\left(i\nu_B,1,i\upsilon x_1+i\vec{\upsilon}\,\vec{x}_1\right)\times \times\vec{\nabla}_{\vec{x}_1}\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_1\right), \quad (45)$$

$$J_2=\int d\,\vec{x}_2\,\exp\left(-i\vec{k}\,\vec{x}_2\right)F\left(i\xi_B,1,ikx_2+i\vec{k}\,\vec{x}_2\right)\times \times\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_2\right). \quad (46)$$

Після цього, використавши формули (44)-(46), амплітуду розсіяння $\Re_{if}^{-}\left(\vec{\eta}\right)$ можна представити у вигляді добутку двох співмножників. Один з них $\Re_{if}^{-B(Ion)}$ описує процес прямої іонізації, а інший $\Re_{if}^{-CDW(C.E.)}$ – процес електронного захоплення з врахуванням прямого і двоступеневого (томасівського) механізмів перезарядки:

$$\Re_{if}^{-}\left(\vec{\eta}\right)=\lim_{q\to0}\left\{\frac{q^2}{2i\nu_A}\Re_{if}^{-B(Ion)}\left(\vec{q}\right)\right\}\Re_{if}^{-CDW(C.E.)}\left(\vec{\eta}\right), \quad (47)$$

де

$$\Re_{if}^{-B(Ion)}\left(\vec{q}\right)=-\frac{4\pi Z_\alpha}{2i\pi\upsilon q^2}\int d\,\vec{x}_2\,\varphi_{\vec{k}}^{-*}\left(\vec{x}_2\right)\exp\left(i\vec{q}\,\vec{x}_2\right)\times \times\varphi_i^{B}\left(\vec{x}_2\right), \quad (48)$$

$$\Re_{if}^{-CDW(C.E.)}\left(\vec{\eta}\right)=\left(2i\pi\upsilon\right)^{-1}N\left(\nu_A\right)\times \times N\left(\nu_B\right)\left(\vec{I}\cdot\vec{J}\right). \quad (49)$$

Тут $\Re_{if}^{-B(Ion)}\left(\vec{q}\right)$ – амплітуда іонізації в першому борнівському наближенні, $\Re_{if}^{-CDW(C.E.)}\left(\vec{\eta}\right)$ – амплітуда одноелектронного захоплення в CDW-методі. При цьому вираз (49) співпадає з відповідним виразом для амплітуди одноелектронної перезарядки, отриманий Гаєтом [20] на основі

інтегральних рівнянь Додда-Грайдера для квантово-механічного оператора тричастинкового розсіяння з перебудовою.

Узагальнення теорії, на якому тут не будемо зупинятись, показує, що вигляд кінцевого результату для $\Re_{if}^{-}(\vec{\eta})$ зберігається і при врахуванні тотожності (тобто при симетризації хвильових функцій), а також при врахуванні спінових атомних остовів. Уточнення теорії призводить до того, що у матричних елементах, які входять у формулу (38), під φ_i^B і φ_f^A слід розуміти вже багатоелектронні хвильові функції систем B і $A^{(Z_\alpha-1)+}$, відповідно.

Хвильові функції $\varphi_i^B(\vec{x}_\kappa)$ $(\kappa=1,2)$ і φ_f^A, що входять в (39), (45), (46), вибираємо у вигляді найпростіших водневих орбіталей з ефективними зарядами $\lambda=Z_\beta^*$ і Z_α, відповідно. Матричні елементи $\vec{J}_1$, J_2 і $\vec{I}$ з даними функціями можна точно обчислити, використовуючи метод контурного інтегрування Нордсіка [19]. Запишемо кінцеві результати:

$$\vec{J}_1=-8\pi i\lambda N_\lambda\left(\lambda^2+p^2\right)^{-2}\left(1-\mathscr{X}_1\right)^{-iv_B}\times \times\left[(1-iv_B)\vec{p}-iv_B\,\vec{q}\left(1-\mathscr{X}_1\right)^{-1}\right], \quad (50)$$

$$J_2=8\pi N_\lambda\left(\lambda^2+k^2\right)^{-2}\left(1-\mathscr{X}_2\right)^{-i\xi_B}\times \left[\lambda(1-i\xi_B)+i\xi_B(\lambda-ik)\left(1-\mathscr{X}_2\right)^{-1}\right], \quad (51)$$

$$\vec{I}=-8\pi v_A\,\upsilon\,N_{Z_\alpha}\left(Z_\alpha^2+q^2\right)^{-2}\left(1-\mathscr{X}\right)^{-iv_A-1}\times \times\left(v_A\vec{\upsilon}+i\vec{q}\right), \quad (52)$$

$$\mathscr{X}=2\frac{iZ_\alpha\upsilon-\vec{q}\,\vec{\upsilon}}{Z_\alpha^2+q^2},\quad \mathscr{X}_1=2\frac{i\lambda\upsilon-\vec{p}\,\vec{\upsilon}}{\lambda^2+p^2},$$
$$\mathscr{X}_2=2\frac{i\lambda k+k^2}{\lambda^2+k^2}\quad N_\lambda=\frac{\lambda^{3/2}}{\pi^{1/2}},\ N_{Z_\alpha}=\frac{Z_\alpha^{3/2}}{\pi^{1/2}}. \quad (53)$$

Наведемо результати розв'язку задачі про повний переріз процесу захоплення з іонізацією. Найпростіше їх можна одержати інтегруванням (37) за всіма напрямками вильоту і енергіями ежектованого електрона. Отриманий результат зручно представити у вигляді:

$$\sigma_{if}^{-}=8\pi^2\int_0^\infty dk\cdot k^2\left|N_{AB}(k)\right|^2\int_0^\infty d\eta\cdot\eta\left|\left(\vec{I}\cdot\vec{J}_1\right)J_2\right|^2. \quad (54)$$

Результати розрахунків

Результати розрахунків повних перерізів реакції

$$\mathrm{p}+\mathrm{He}\left(1s^2\right)\rightarrow\mathrm{H}(1s)+\mathrm{He}^{++}+\mathrm{e}^- \quad (55)$$

зображені на рис. 1 в порівнянні з експериментальними даними, отриманими за допомогою методу пучків, що перетинаються, і методу збігів (одночасний аналіз зарядових станів обох частинок, що зіштовхуються). Врахування захоплення електрона протонами у збуджені стани призводить до незначної зміни результатів. Крім розрахунків за формулою (54), на рис. 1 представлені повні перерізи захоплення з іонізацією, обчислені в першому борнівському наближенні (ПБН). Для отримання амплітуди захоплення з іонізацією в ПБН необхідно замінити у формулі (47) $\Re_{if}^{-CDW(C.E.)}(\vec{\eta})$ на амплітуду найпростішого одноступеневого механізму захоплення електрона $\Re_{if}^{-OBK(C.E.)}(\vec{\eta})$ в ОБК-наближенні [18]. При цьому електронні хвильові функції, що використовуються в ПБН, мають істотно неправильну асимптотику, тобто не задовольняють кулонівські асимптотичні умови (7) і (8).

Як і слід було очікувати, при середніх енергіях протонів результати розрахунків за формулою (54) добре узгоджуються з експериментальними даними [23, 24]. Отримана відповідність теоретичних і експериментальних даних досить переконливо говорить на користь розвинутої в даній праці теорії. При цьому розрахунок перерізів за допомогою формули (54) не набагато складніший, ніж в першому борнівському наближенні. Що ж стосується останнього, то воно як випливає із рис. 1, призводить до значень перерізів, які істотно перевищують експериментальні дані при середніх енергіях протонів. Різниця між двома варіантами теоретичних розрахунків прямо підтверджує важливість врахування спотворення хвильових функцій захоплюваного електрона як у вхідному, так і у вихідному каналах реакції.

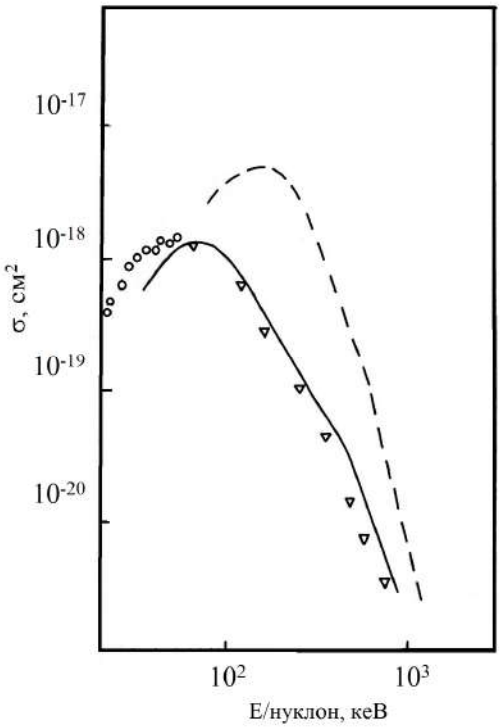


Рис. 1. Перерізи захоплення з іонізацією при зіткненні атома Не з протоном. Теорія: суцільна крива – CDW-метод (формула (54)); штрихована крива – перше борнівське наближення. Експериментальні дані: ∇ – [23], о – [24].

Підбиваючи загальні підсумки, слід відмітити, що на основі CDW-методу з врахуванням кулонівських асимптотичних умов вдається отримати аналітичний вираз для амплітуди процесу захоплення з іонізацією, який містить два множники. Один з них описує процес електронного захоплення за допомогою прямого й двоступеневого (томасівського) механізмів перезарядки. Другий множник описує зв'язано-вільний перехід в іоні B^+. Задовільне узгодження розрахунків з експериментальними даними досягається тільки при врахуванні спотворень хвильових функцій захоплюваного електрона в обох каналах реакції. Якщо ж перерізи обчислюються без врахування спотворень хвильових функцій, що рівнозначно повному нехтуванню ефектами перерозсіяння, то між теоретичними і експериментальними перерізами виникають значні розбіжності.

Висновки

Розроблено шредінгерівський формалізм методу спотворених хвиль неперервного спектру для аналізу процесу захоплення з іонізацією в області великих та середніх енергій. Амплітуда реакції, отримана в першому порядку теорії збурень формалізму спотворених хвиль, містить два множники, один з яких рівний амплітуді розсіяння з перезарядкою і еквівалентний результату, який отримав Гает в рамках CDW-методу. Другий множник описує зв'язано-вільний перехід в іонізалишку мішені. Запропонований формалізм випробуваний на прикладі розрахунків перерізів захоплення з іонізацією при зіткненні атома гелію з протонами. Результати обчислень на проміжку $3\text{-}10^3$ кеВ/нуклон перебувають в кількісній відповідності з експериментальними даними. Показано, що ефект кулонівського спотворення асимптотичної поведінки хвильових функцій у обох каналах реакції є досить істотним і його коректне врахування при розрахунках перерізів захоплення з іонізацією дозволяє описати основні характеристики спостережуваних явищ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фортов В.Е., Шарков Б.Ю., Штокер Х. Научная программа в новом международном центре фундаментальной физики – Европейском центре антипротонных и ионных исследований FAIR // УФН. – 2012. – Т.182. – №6. – С. 621-644.
2. Лендьел В.И., Лазур В.Ю., Карбованец М.И., Янев Р.К. Введение в теорию атомных столкновений. – Львов: Высш. шк., 1989. – С. 192.
3. Меркурьев С.П., Фадеев Л.Д. Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц. – Москва: Наука, 1985. – 399 с.
4. Lazur V.Yu., Khoma M.V. Distorted wave theories for one-and two-electron capture in fast atomic collisions // Advances in Quantum Chemistry, Elsevier Academic Press INC: Theory of heavy ion collision physics in hadron therapy. – 2013. – Vol. 65. – P. 363-405.

5. Лазур В.Ю., Машика Ю.Ю. Учет кулоновских эффектов в реакциях двухэлектронной перезарядки в рамках метода искаженных волн непрерывного спектра // ЖТФ. – 1991. – Т.61. – №10. – С. 25-37.
6. Belkić Dž., Lazur V.Yu. Sum rules for the bound-free transition form factors in hydrogenlike atoms // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1984. – Vol. 319. – № 3. – P. 261-267.
7. Ковач А.П., Лазур В.Ю., Машика Ю.Ю. Сечение процесса с ионизацией при столкновениях атома гелия с протонами. Расчет методом искаженных волн непрерывного спектра // Известия вузов. Физика. – 1989. – №8. – С. 78-84.
8. Ковач А.П., Лазур В.Ю., Машика Ю.Ю. Расчет сечения процесса захвата с ионизацией при столкновениях атомов гелия с ядрами H^+ и He^{++} в области больших и средних энергий // Препринт КИЯИ-8719, Киев, 1987. – 29 с.
9. Карбованец М.И., Лазур В.Ю., Лендьел В.И. Одноэлектронный захват при столкновении многозарядных ионов с атомами водорода // ДАН УССР . – 1985. – Серия А. – С. 58-62.
10. Lazur V.Yu., Khoma M.V., Janev R.K. Asymptotic properties of the three-Coulomb-center problem eZ_1ZZ // Physical Review A. – 2006. – Vol. 73. – № 3. – P. 032723.
11. Lazur V.Yu., Khoma M.V., Janev R.K. Asymptotic theory of the one-and two-electron processes in slow collisions of atomic ions with diatomic molecules // Physical Review A. – 2009. – Vol. 80. – №3. – P. 032706.
12. Grozdanov T.P., Janev R.K., Lazur V.Yu. Asymptotic theory of the strongly asymmetric two-Coulomb-center problem // Physical Review A. – 1985. – Vol. 32. – №6. – P. 58-62.
13. Карбованец М.И., Лазур В.Ю., Чибисов М.И. Нерезонансный обмен двумя электронами // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 86. – С. 84-93.
14. Lazur V.Yu., Mashika Yu.Yu., Yanev R.K., Grozdanov T.P. Quasicrossing of rydberg terms in the problem of two Coulomb centers with strongly differing charges // Theoretical and Mathematical Physics. – 1991. – Vol. 87. – № 1. – P. 401-410.
15. Горват П.П., Лазур В.Ю. Асимптотическое поведение амплитуды перезарядки при релятивистских скоростях и энергиях связи // ТМФ. – 1993. – Т.95. – № 3. – С. 451-477.
16. Горват П.П., Лазур В.Ю., Усков Д.Б. Асимптотическое поведение амплитуды перезарядки // ТМФ. – 1992. – Т. 91. – №1. – С. 66-82.
17. Gorzdanov T.P., Janev R.K., Lazur V.Yu. Two-electron exchange in slow ion-atom collisions // Physica Scripta. – 1984. – Vol. 32. – № 1. – P. 64-68.
18. Belkic Dz., Gayet R., Salin A. Electron capture in hight-energy ion–atom collisions // Phys. Rep. – 1979. – Vol. 56. – № 6. – P. 279–369.
19. Nordsieck A. Reduction of an integral in the theory of Brems-stranhlung // Phys. Rev. – 1954. – V.93. – №3. – P. 785-787.
20. Gayet R. Charge exchange scattering amplitude to first order of a three body expansion // J. Phys. B. – 1972. – Vol. 5. – № 3. – P. 483–491.
21. Афанасьев В.И., Басалаев А.А., Кисляков А.И. Состояние работ по диагностике быстрых α-частиц с использованием перезарядки на мегаэлектронвольтных пучках атомов // Препринт ФТИ РАН–1369, Л., 1989. – 37 с.
22. Crothers D.S.F., McCann J.F. Exact two-channel variational continuum distorted wave theory: results for symmetric resonant exchange // J. Phys. B. – 1985. – Vol. 18. – №14. – P. 2907-2913.
23. Shah M.B., Gilbody H.B. Single and double ionization of helium by H^+, He^{2+} and Li^{3+} ions // J.Phys.B. – 1985. – Vol. 18. – №6. – P. 899–913.
24. Афросимов В.В., Мамаев Ю.А., Панов М.Н., Федоренко Н.В. Исследование методом совпадений элементарных процессов изменения зарядовых состояний при взаимодействии протонов с атомами инертных газов // ЖТФ. – 1969. – Т. 39. – Вып. 1. – С. 159–165.

Стаття надійшла до редакції 16.12.2013

V.V. Aleksiy, V.Yu. Lazur, M.V. Khoma
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

SCHRODINGER'S FORMALISM OF DISTORTED-WAVE METHOD IN THE PROBLEM OF SINGLE-ELECTRON CAPTURE WITH SIMULTANEOUS IONIZATION

Schrodinger's formalism of the distorted-wave method of continuous spectrum for analysis and calculation of the single-electron capture process with simultaneous ionization in high-energy ion-atom collisions has been developed. Based on CDW-method with the correct Coulomb asymptotic conditions in both channels of the reaction, an analytical expression for the capture process with ionization has been received. The expression is containing two factors, one of which describes the process of single-electron capture, and the second one – bound-free transitions in the ion-residual target. The results of calculations exchange cross sections with simultaneous ionization in collisions of the He atom with a proton are in good agreement with the available experimental data.

Keywords: single-electron charge exchange, ionization, distorted wave, interelectron interaction, amplitude.

В.В. Алексий, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ШРЕДИНГЕРОВСКИЙ ФОРМАЛИЗМ МЕТОДА ИСКАЖЕННЫХ ВОЛН В ЗАДАЧЕ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА С ОДНОВРЕМЕННОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ

Разработан шредингеровский формализм метода искаженных волн непрерывного спектра для анализа и расчета процесса одноэлектронного захвата с одновременной ионизацией в высокоэнергетических ион-атомных столкновениях. На основе CDW-метода с корректным учетом кулоновских асимптотических условий в обоих каналах реакции, получено аналитическое выражение для амплитуды процесса захвата с ионизацией, содержащее два множителя. Один из которых описывает процесс одноэлектронного захвата, а второй – связано-свободный переход в ионе-остатке мишени. Результаты расчетов сечений перезарядки с одновременной ионизацией при столкновении атома He с протоном хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: одноэлектронная перезарядка, ионизация, искаженная волна, межэлектронное взаимодействие, амплитуда.

УДК 538.913

Н.В. Юркович, О.В. Герасімов, В.М. Юркович, М.І. Мар’ян
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: yurkovich@ukr.net

КОМПОЗИЦІЯ НЕЙРОННИХ МЕРЕЖ З АЛГОРИТМАМИ ХЕББА ТА ПРЯМОГО ПОШИРЕННЯ В СИСТЕМАХ СИМВОЛЬНОГО КОДУВАННЯ

Досліджено нейронні мережі з алгоритмами самоорганізації Хебба і прямого поширення, розглянуто способи їх навчання та можливість використання в системах технічного захисту інформації. Реалізована самоузгоджена модель композиції нейронної мережі з алгоритмом Хебба та прямого поширення, яка здатна розпізнавати зображення символьного кодування даних. Розроблена програма на мові С++ для відповідного розпізнавання коду доступу і створено модуль реалізації алгоритму блокування системи при досягненні попередньо заданого відсотка розпізнавання.

Ключові слова: нейронні мережі, алгоритм Хебба, алгоритм прямого поширення, символьне кодування, електронний цифровий підпис та біометрія, системи захисту інформації, мова програмування С++.

Вступ

Інтелектуальні системи на основі штучних нейронних мереж дозволяють з успіхом вирішувати проблеми розпізнавання образів, виконання прогнозів, оптимізації, асоціативної пам'яті і керування. Традиційні підходи до рішення цих проблем не завжди надають необхідну гнучкість. Багато додатків виграють від використання нейромереж. Штучні нейромережі є електронними моделями нейронної структури мозку, який головним чином навчається з досвіду. Природній аналог доводить, що множина проблем, які поки що не підвладні розв'язуванню наявними комп'ютерами, можуть бути ефективно вирішені блоками нейромереж [1-3].

Тому метою роботи є дослідження нейронних мереж з алгоритмами Хебба і прямого поширення в системах технічного захисту інформації та створення композиції нейронних мереж для відтворення символьного кодування даних на мові програмування С++.

Навчання нейронних мереж за допомогою алгоритму Хебба

Алгоритм навчання Хебба в контексті штучних нейронних мереж можна сформулювати у вигляді таких тверджень [3]:

- якщо два нейрони, пов'язані синаптичним зв'язком, збуджуються синхронно, то відповідна синаптична вага зростає;
- якщо два нейрони по обидві сторони синапсу збуджуються асинхронно, такий синапс слабшає (синаптична вага зменшується).

Можна сформулювати такі властивості синапсу Хебба [3]:

- *Залежність від часу*. Зміна синаптичної ваги залежить від точного часу виникнення передсинаптичного і постсинаптичного сигналів.
- *Локальність*. На зміну синаптичної ваги чинять дію сигнали, що знаходяться в просторово-часовій близькості.
- *Інтерактивність*. Зміна синаптичної ваги визначається сигналами на обидвох його кінцях.
- *Кореляція*. Механізм зміни синаптичної ваги визначається наявністю кореляції між передсинаптичним і постсинаптичним сигналом.

Метод навчання Хебба полягає в зміні ваг за таким правилом [4-9]:

$$W_{ij}(t) = W_{ij}(t-1) + \alpha y_i^{(n-1)} y_i^n \qquad (1)$$

де $y_i^{(n-1)}$ - вихідне значення нейрона і шару $n-1$, y_i^n - вихідне значення нейрона j шару n, $W_{ij}(t)$ і $W_{ij}(t-1)$ - ваговий коефіцієнт синапсу, що з'єднує ці нейрони, на ітераціях n і $n-1$ відповідно; α - коефіцієнт швидкості навчання. Тут і далі під n мається на увазі довільний шар мережі. При навчанні за цим методом посилюються зв'язки між збудженими нейронами.

Існує також і диференціальний метод навчання Хебба [10]:

$$W_{ij}(t) = W_{ij}(t-1) + \alpha\left[y_i^{n-1}(t) - y_i^{(n-1)}(t-1)\right]\left[y_j^{(n)}(t) - y_j^{(n)}(t-1)\right] \qquad (2)$$

Тут $y_i^{(n-1)}$ - вихідне значення нейрона i шару $n-1$ відповідно на ітераціях t і $t-1$, y_i^n - те ж саме для нейрона j шару n. Як видно з формули (2), найефективніше навчаються синапси, що з'єднують ті нейрони, виходи яких найбільш динамічно змінилися в бік збільшення.

Повний алгоритм навчання із застосуванням вищенаведених формул буде виглядати так [6, 9-11]:

1. На стадії ініціалізації всім ваговим коефіцієнтам привласнюються невеликі випадкові значення.

2. На входи мережі подається вхідний образ, і сигнали збудження поширюються по всім шарам згідно принципам класичних прямопоточних (feedforward) мереж, тобто для кожного нейрона розраховується зважена сума його входів, до якої потім застосовується активаційна (передатна) функція нейрона, в результаті чого виходить його вихідне значення y_i^n, $i = 0..M_i - 1$, де M_i - число нейронів у шарі i, $n = 0 \ldots N-1$, а N - число шарів у мережі.

3. На підставі отриманих вихідних значень нейронів за формулою (1) або (2) виробляється зміна вагових коефіцієнтів.

Слід зазначити, що вигляд відгуків на кожен клас вхідних образів не відомий заздалегідь і буде довільним поєднанням станів нейронів вихідного шару, обумовлене випадковим розподілом ваг на стадії ініціалізації. Разом з тим, мережа здатна узагальнювати схожі образи, відносячи їх до одного класу. Тестування навченої мережі дозволяє визначити топологію класів у вихідному шарі. Для приведення відгуків навченої мережі до зручного поданням можна доповнити мережу одним шаром, який, наприклад, за алгоритмом навчання одношарового перцептрона необхідно змусити відображати вихідні реакції мережі в необхідні образи [2].

Символьне кодування з алгоритмами Хебба та прямого поширення. Розробка програми в середовищі C++

На основі співвідношення (1)-(2) була створена програма на мові C++. Її призначенням є розпізнавання образів цифр та латинських букв. Реалізована нейронна мережа в якості передатної функції використовує бінарну порогову функцію (0 і 1).

Інтерфейс програми зображений на рис.1.

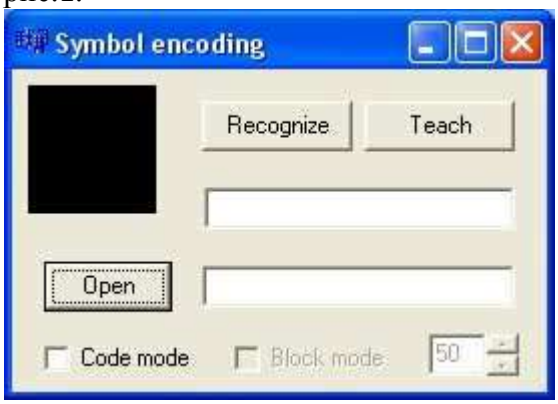


Рис.1. Візуальний інтерфейс програми

Підтримуються зображення формату *.bmp та розміром 64x64 пікселі. OpenPicture відкриває вікно провідника

(рис.2) та дозволяє вибрати зображення з жорсткого диску для розпізнавання.

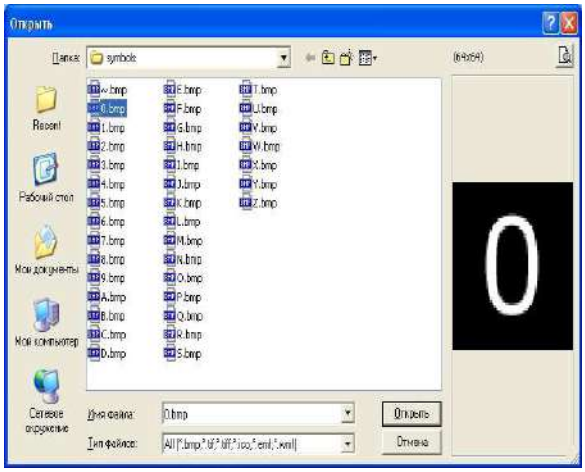


Рис.2. Вікно вибору зображення для розпізнавання

Компонент Recognize викликає алгоритм розпізнавання зображення та вивід результату в поле SymbolEdit. Компонент SymbolEdit використовується для зворотного зв'язку з користувачем. Він виводить результати обчислень (в тому числі і помилки). Також він використовується в процесі навчання як поле вводу символу, що зображений на малюнку. Компонент Teach викликає алгоритм навчання нейронної мережі. Це дозволяє налаштувати мережу таким чином, щоб вона виводила очікувані результати при обчисленнях. Для спрацювання алгоритм потребує зображення символу та ручне введення правильної відповіді в поле SymbolEdit.

Нейронна мережа моделюється двома класами: RecognizeNeuron і RecognizePerceptron. Окрім них є також ще два класи: CodeNeuron і CodePerceptron. Вони є нейронною мережею прямого поширення і складають другу частину програми.

Клас RecognizeNeuron. Цей клас є програмним представленням штучного нейрона. Конструктор цього класу задає початкові вагові коефіцієнти і крок їх зміни при навчанні. Ваги синапсів нейрона зберігаються в його атрибуті weights[]. Вхідні дані є масивом пікселів, перемножаються на відповідний кожному пікселю ваговий коефіцієнт, після чого отримані добутки сумуються. Це реалізовується методом activate(int[]). В результаті роботи нейрона на виході отримується певна сума синаптичних ваг, яка характеризує збудження нейрона на зображення. Нейрон з найбільшим збудженням визначає результат розпізнавання.

Навчання нейрона реалізується методом changeWeights(int[]). На вхід подається масив пікселів зображення, якому буде відповідати даний нейрон. Він порівнюється із масивом вагових коефіцієнтів нейрона. Якщо піксель зафарбований, коефіцієнт збільшується на значення step. Атрибут totalWeights зберігає фіксовану суму всіх ваг. Він використовується для того, щоб вирахувати, на яке значення мають зменшитись інші вагові коефіцієнти. Такі маніпуляції з коефіцієнтами необхідні для правильного розпізнавання спотворених зображень.

Клас RecognizePerceptron. Реалізовує нейрону мережу. Складається з масиву нейронів neurons[]. Метод recognize(int[]) подає вхідний масив пікселів кожному нейрону і порівнює їх рівень збудження. Індекс нейрона з найбільшим збудженням і є результатом розпізнавання (мережа працює не з самим символом, а з його кодом; індекс кожного нейрона відповідає певному символу).

Навчання мережі реалізовано методом teach(int[],int). Він отримує на вхід масив пікселів зображення та відповідний йому символ, вказаний користувачем. Цей масив передається в метод changeWeights(int[]) нейрона з порядковим номером, що відповідає коду вказаного символу.

Тестування та аналіз отриманих результатів

На момент запуску програми нейронна мережа ще не вміє розпізнавати образи символів. Для того, щоб навчити нейронну мережу розпізнавати, необхідно в поле SymbolEdit ввести символ, що зображений на малюнку, і натиснути кнопку Teach. В результаті нейронна мережа запам'ятає символ (створить внутрішню асоціацію між розташуванням

пікселів на зображенні та введеним символом) (рис.3).

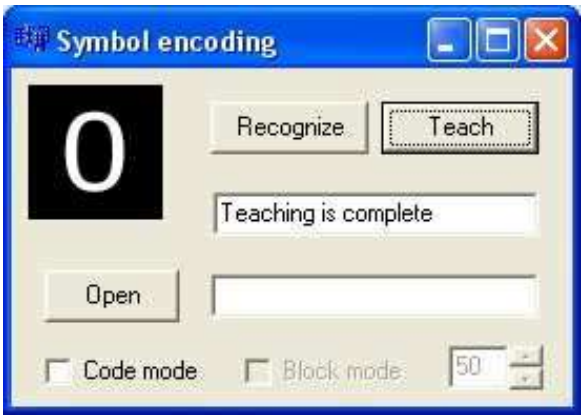


Рис.3. Процес розпізнавання символів нейронною мережею

Символ, введений користувачем, перетворюється у свій чисельний еквівалент у відповідності зі стандартом ANSI. Потім отримане число проходить певні перетворення і приймає значення від 0 до 35 (10 цифр і 26 літер). Ці перетворення потрібні через те, що в інтервалі до літери Z окрім цифр та літер присутні ще й символи керування та розділові символи. Нейронна мережа складається із 36 нейронів, кожен із яких відповідає за свій символ. Під час навчання навчається лише нейрон із відповідним індексом. Якщо для навчання мережі ввести в поле SymbolEdit декілька символів або символ, що не підтримується програмою (не цифру і не латинську букву), нейронна мережа повідомить про некоректність даних для навчання (рис.4).

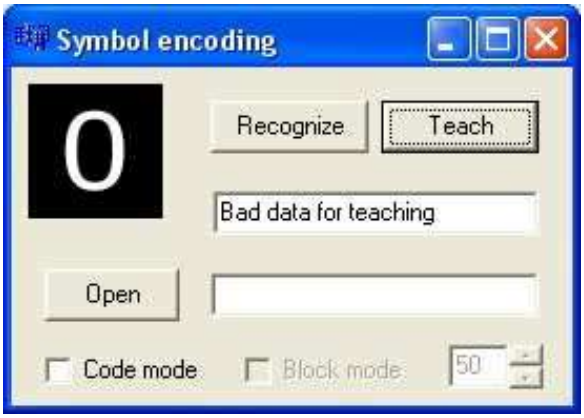


Рис.4. Результат виклику алгоритму навчання внаслідок некоректного введення вхідних даних

Під час навчання зображення розбивається на масив пікселів. Кожен піксель містить інформацію про свій колір (шестизначне шістнадцяткове число). Цей масив переписується таким чином, щоб всі кольори, відмінні від 0 (код чорного кольору за замовчуванням), розглядались як 1. Таким чином фоном є чорний колір, а символ може бути зображений будь-яким іншим кольором.

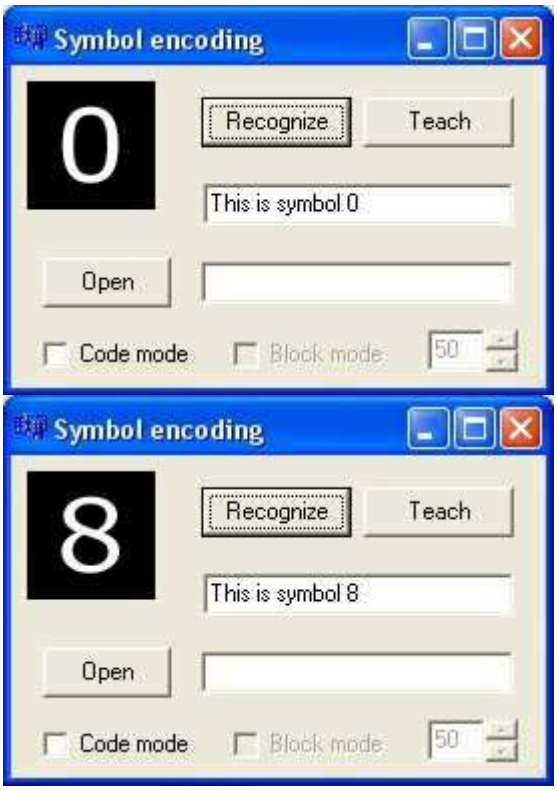


Рис.5. Результат роботи нейронної мережі після навчання

Після проходження навчання для кожного символу, нейронна мережа стає здатною розпізнавати зображення (рис.5).

Блокування символьного кодування та декодування даних з використанням композиції нейронних мереж

Окремим модулем реалізовано алгоритм введення коду доступу та блокування роботи програми при певних попередньо заданих умовах. Він підключається перемикачем CodeCheckBox. В результаті принцип роботи програми змінюється. Стають доступні компоненти CodeEdit і BlockCheckBox. Кнопка Teach блокується,

так як в цьому режимі вона непотрібна. Поле SymbolEdit стає недоступним для редагування – тут виводиться процес вводу коду користувачем.

Ідея модуля полягає в тому, що користувач намагається ввести код доступу (звичайний пароль, відбиток пальця, електронна картка тощо [10,12]). Програма порівнює введені дані із еталоном. Якщо програма працює у режимі блокування (вмикається перемикачем BlockCheckBox), то при досягненні певного відсотка розпізнавання вхідних даних (тобто співпадіння поданих через зображення символів із еталоном) програма блокується. Таким чином, відбувається захист від несанкціонованого доступу зловмисником.

Реалізована програма є одним із варіантів вищенаведених випадків. У поле CodeEdit вводиться код, що складається з цифр та латинських літер. Це є еталон, з яким будуть порівнюватись дані, введені користувачем через кнопку OpenPicture (тобто вводиться зображення певного символу). Поле SymbolEdit автоматично заповнюється символами «*». Їх кількість рівна кількості символів у еталоні. При натисканні кнопки Recognize зображення розпізнається у відповідності із навчанням, пройденим в першому режимі роботи програми (перемикач CodeCheckBox вимкнений). Якщо подане на вхід зображення містить символ, вказаний у еталоні, то поле SymbolEdit поновлюється і у відповідне місце записується введений символ (рис.6).

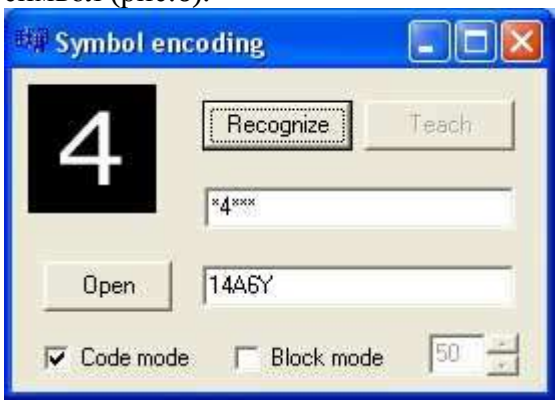


Рис.6. Введення коду доступу користувачем

Таким чином імітується процес ідентифікації користувача.

Робота програми може бути переведена в режим блокування доступу при досягненні певного відсотка розпізнавання. Це досягається вмиканням перемикача BlockCheckBox. Завдяки цьому стають доступними поле BlockEdit і стрілки BlockUpDown. Вони використовуються для задання граничного значення розпізнавання у відсотках. Тепер при досягненні вказаного відсотка розпізнавання, програма заблокується (рис.7).

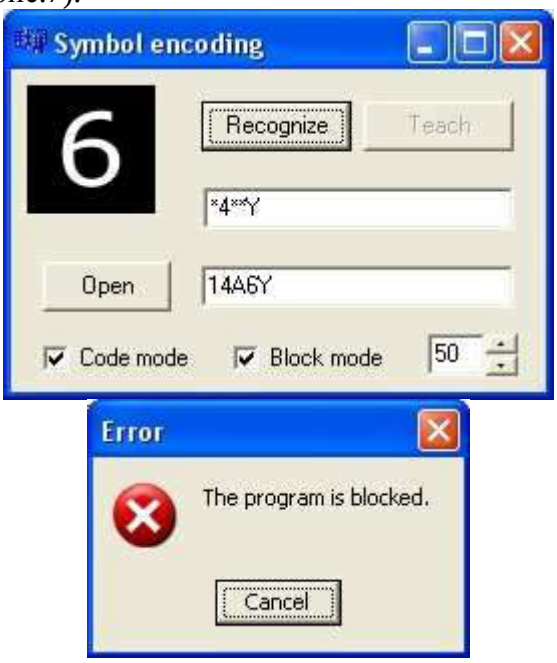


Рис.7. Блокування роботи програми при досягненні вказаного відсотка розпізнавання

Програмно режим коду та блокування реалізований класами CodeNeuron і CodePerceptron.

Клас CodeNeuron. Цей нейрон зберігає певне еталонне значення в атрибуті value. При виклику функції activate(int) нейрон порівнює вхідне значення із еталонним. Метод getWeights() повертає значення вагового коефіцієнта.

Навчання нейрона реалізується методами setValue(int) і changeWeights(int). Перший задає еталонне значення для нейрона, а другий змінює ваговий коефіцієнт на 1 або -1 (кожен нейрон відповідає за окремий символ коду, значення -1 встановлюється коли нейрон вже спрацював, тобто він вже не приймає участі в подальшій роботі так як відповідний йому символ вже введений користувачем).

Клас CodePerceptron. Містить масив нейронів neurons[]. Метод compare(int) приймає на вхід символ, введений користувачем як частина коду. Далі викликаються методи activate(int) кожного нейрона. Якщо якийсь з них підтвердив співпадіння, то мережа повертає індекс цього нейрона (тобто порядковий номер символу в коді, з яким співпав введений користувачем символ) і змінює його ваговий коефіцієнт методом changeWeights(int,int) на -1. Метод teach(int,int) задає еталон окремого нейрона.

Алгоритм блокування реалізується методом blocked(int). На вхід він приймає граничне значення відсотка розпізнавання, яке задається користувачем. Цей метод дістає значення вагових коефіцієнтів всіх нейронів і вираховує, скільки з них мають коефіцієнт рівний 1. Визначає їх відсоток і порівнює із заданим граничним значенням.

Висновки

На основі аналізу літературних даних теорії нейронних мереж та прикладів їх програмних реалізацій показана можливість їх застосування в системах технічного захисту інформації. Розроблена програма для символьного розпізнавання з використанням мережі Хебба та прямого поширення на мові С++. Проведено тестування та діагностика моделі, а також розроблено інтерфейс. Реалізована модель нейронної мережі здатна розпізнавати символи на зображенні – цифри та латинські букви. Створено модуль реалізації алгоритму розпізнавання послідовності символів і їх співставлення з конкретним паролем, імітація отримання доступу, та реалізована можливість блокування роботи програми при досягненні заданого відсотка розпізнавання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Саймон Хайкин. Нейронные сети. - М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2006. – 1104с.
2. Мар’ян М.І., Юркович Н.В. Дисипативні структури та процеси самоорганізації в некристалічних матеріалах. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2011.-№29.-с.79-86.
3. Каширина И.Л. Искусственные нейронные сети: Учебное пособие. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2005. – 51с.
4. Круглов В.В., Борисов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика. – – М.: Горячая линия – Телеком, 2002. – 382с.
5. Ясницкий Л.Н. Введение в искусственный интеллект.– М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 176с.
6. Минский М., Пейперт С. Персептроны. – М.: Мир, 1971. – 261с.
7. Уоссермен Ф. Нейрокомпьютерная техника. – М.: Мир, 1992. – 240с.
8. Роберт Каллан. Основные концепции нейронных сетей: пер. с англ. – М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2001. – 287с.
9. Аксенов С.В., Новосельцев В.Б. Организация и использование нейронных сетей (методы и технологии) / Под общ. ред. В.Б. Новосельцева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 128с.
10. Пашко П.В. Митні інформаційні технології. – К.: Знання, 2011. – 391с.
11. Кудрявцева С.П., Колос В.В. Міжнародна інформація.– К.: Видавничий Дім «Слово», 2005. – 400с.
12. Горбань А.Н. Обучение нейронных сетей. – М.: ПараГраф, 1990. – 159с.

Стаття надійшла до редакції 16.10.2014

Yurkovych N.V., Herasimov O.V., Yurkovych V.M., Mar'yan M.I.
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54
e-mail: yurkovich@ukr.net

COMPOSITION OF NEURAL NETWORKS BY HEBB ALGORITHM AND DIRECT SPREADING IN CHARACTERS ENCODING SYSTEMS

Investigated neural network by Hebb self-organizated algorithms and direct spreading, discussed ways of learning it and ability to use it at systems of technical information protection. Implemented self-consistent model of composition of the neural network by Hebb algorithm and direct spreading, which is able to detect image data character encoding. The program developed in C ++ for appropriate recognition code access, also created the module of the algorithm realisation blocking system upon reaching a preset percentage of recognition.

Keywords: neural networks, by Hebb algorithm, algorithm direct spreading, character encoding, digital signature and biometrics, information security systems, the programming language C ++.

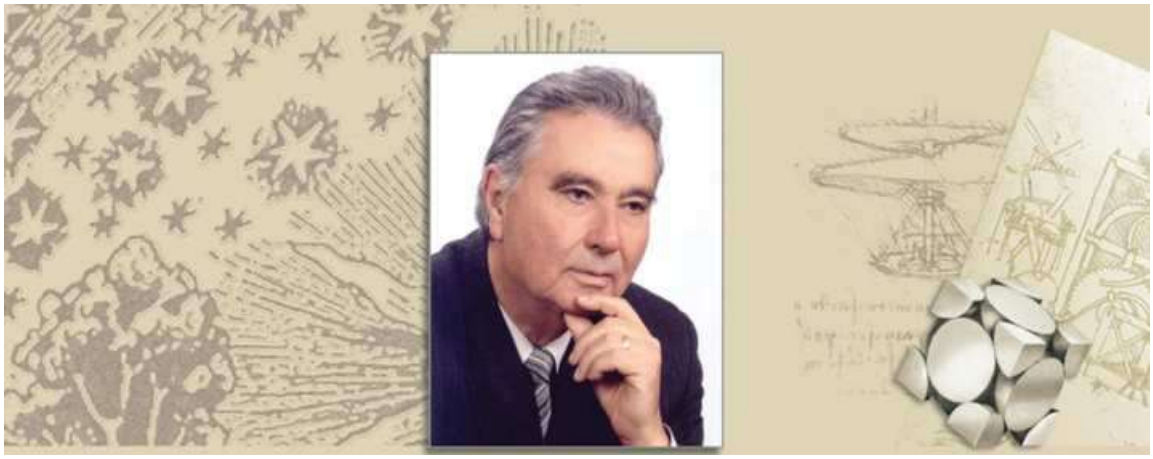
Юркович Н.В., Герасимов О.В., Юркович В.М., Марьян М.И.
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: yurkovich@ukr.net

КОМПОЗИЦИЯ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ С АЛГОРИТМАМИ ХЕББА И ПРЯМОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ В СИСТЕМАХ СИМВОЛЬНОГО КОДИРОВАНИЯ

Исследованы нейронные сети с алгоритмами самоорганизации Хебба и прямого распространения, рассмотрены способы их обучения и возможность использования в системах технической защиты информации. Реализована самосогласованная модель нейронной сети с алгоритмами Хебба и прямого распространения, которая способна распознавать изображения символьного кодирования данных. Разработана программа на языке С++ для соответствующего распознавания кода доступа и создано модуль реализации алгоритму блокирования системы при достижении предварительно заданного процента распознавания.

Ключевые слова: нейронные сети, алгоритм Хебба, алгоритм прямого распространения, символьное кодирование, электронная цифровая подпись и биометрия, системы защиты информации, язык программирования С++.

ШИМОН ЛЮДВИК ЛЮДВИКОВИЧ (ДО 80-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Заслужений працівник народної освіти УРСР, відмінник освіти України, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, академіки Академії наук вищої освіти України, член Американського фізичного товариства, член товариства Академії наук Угорщини, лауреат нагороди Ярослава Мудрого, лауреат «Кращий закарпатець - 2001», заслужений професор Ужгородського національного університету.

Шимон Людвик Людвикович – відомий вчений у галузі атомної фізики і фізичної електроніки – народився 22 листопада 1934 р. в с. Терново Тячівського району Закарпатської області в родині залізничника.

Закінчив з відзнакою у 1957 р. фізико-математичний факультет Ужгородського державного університету. Працював кілька місяців лаборантом, старшим лаборантом, а з 1958 р. - на різних викладацьких посадах від асистента до професора. В 1960-1963 рр. навчався в аспірантурі. В 1966 р. захистив кандидатську дисертацію в престижному всесвітньо відомому науковому центрі – Фізичному інституті ім. П. М. Лебедєва АН СРСР м. Москва. В цьому ж інституті в 1985 р. на вченій раді під головуванням лауреата Нобелівської премії, академіка АН СРСР М. Г. Басова (одного з винахідників лазера) захистив докторську дисертацію. У 1968 р. Людвику Людвиковичу присвоєно вчене звання доцента, а в 1986 р. – вчене звання професора. З 1982 по 2008 р. – завідувач кафедри квантової електроніки, одночасно науковий керівник Проблемної науково-дослідної лабораторії фізичної електроніки (ПНДЛ ФЕ). Потужний науковий колектив цих підрозділів налічує понад 40 виконавців, у тому числі 7 докторів та 15 кандидатів фізико-математичних наук.

Головною складовою професійної діяльності Л. Л. Шимона є педагогічна робота. Він розробив чимало програм курсів лекцій, поставив відповідні лабораторні практикуми, написав методичні посібники, зокрема до таких дисциплін: «Основи радіоелектроніки», «Теоретичні основи радіотехніки», «Техніка фізичного експерименту», «Фізичні основи експериментальної техніки», «Прикладна спектроскопія», «Фізика плазми», «Вакуумна та плазмова електроніка» та ін. Був одним із співавторів чинної в університетах Радянського Союзу (з 1980р.) програми курсу «Основи радіоелектроніки». Вперше на фізичному факультеті в 1990 р. запровадив інноваційний метод інтенсифікації навчального процесу, що дало можливість перейти від лекцій-монологів до розгорнутих лекцій-діалогів.

Як науковець в галузі фізики електронно-атомних зіткнень, Л. Л. Шимон ще в 1960-1965 рр. виконав вперше систематичні дослідження ефективних перерізів збудження (міра імовірності процесів збудження) атомів лужних металів. Результати досліджень мають

фундаментальне і прикладне значення. Вони, зокрема, істотно сприяли розвиткові теорії фізики електронно-атомних зіткнень, а також були частково передані замовнику для вирішення питань, пов'язаних з розробниками джерел електроенергії майбутнього – магнітогідродинамічних генераторів та термоелектричних перетворювачів.

З 1970 р. Людвиком Людвиковичем були розроблені складі методики і апаратура для дослідження процесів збудження та іонізації атомів металів, що характеризуються високими температурами випаровування. Як наслідок – у галузі фізики електронно-атомних зіткнень було розвинуто новий напрямок досліджень процесів збудження та іонізації атомів металів зі складною структурою електронних оболонок (підгрупа алюмінію та рідкоземельні елементи). Результати оптичних спостережень властивостей атомів окремих рідкоземельних елементів були впроваджені в галузі космічних досліджень.

Масштабні наукові досягнення Л.Л. Шимона як керівника ПНДЛ ФЕ в різні роки пов'язані з дослідженнями збудження та іонізації атомів не тільки з основного стану, але й зі збуджених рівнів (для вирішення проблем застосування плазми – четвертого агрегатного стану речовини), складних біомолекул та кластерів (проблеми охорони природи та екології), взаємодії лазерного випромінювання з атомами у вільному та зв'язаному станах (проблеми створення приладів нового покоління), ультрафіолетового випромінювання з біологічними рідинами (проблема – здоров'я людини), а також в галузі квантової електроніки – із вивчення процесів та явищ в різних типах газових розрядів з метою поліпшення вихідних характеристик лазерів та розробки спеціальних джерел некогерентного випромінювання (ексиплексних ламп).

Автор і співавтор понад 450 наукових публікацій, у тому числі в матеріалах численних всеукраїнських та міжнародних конференцій, 30 праць з методики викладання та історії фізики, 35 документів на винаходи, одноосібний автор монографії «Эффективные сечения возбуждения и ионизации атомов редкоземельных элементов» (Энергооатомиздат. – Москва, 1994 р.).

Під науковим керівництвом Л.Л. Шимона підготовлено 12 кандидатів та 4 докторів фізико-математичних наук.

З 1988-го до 2004 р. Л. Л. Шимон обіймав посаду декана фізичного факультету. Незважаючи на глибоку економічну кризу в країні фізичний факультет вистояв, не втратив свого реноме та став провідним освітянським та науковим центром України. За цей період поруч з традиційною спеціальністю «Фізика» на факультеті відкрито дві спеціальності, що було продиктовано потребами регіону у підготовці спеціалістів кваліфікації «інженер-фізик».

Людвик Людвикович є членом Закарпатського угорськомовного наукового товариства. У різні роки обирався членом ради Західного наукового центру НАН України, науково-методичної ради з фізики Міністерства освіти і науки України, Вченої ради Інституту електронної фізики НАН України (м. Ужгород), член редакційних колегій журналів «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Фізика» та «Журналу фізичних досліджень» (м. Львів). З 1986-го заступник, а з 2004-го до 2007 р. виконує обов'язки голови спеціалізованої ради із захисту кандидатських дисертацій при Ужгородському національному університеті.

Л. Л. Шимон заслужений працівник народної освіти УРСР (1991); член Американського фізичного товариства (1992); академік Академії наук вищої школи України (1993); член товариства Академії наук Угорщини (2000); відмінник освіти України (2001); заслужений професор Ужгородського національного університету (2005); «Соросівський професор» (1996).

Нагороджений вищою відзнакою ВДНГ СРСР «Диплом почета» (1973), пам'ятною медаллю «Участник подготовки и обеспечения управления полетом космических кораблей «Союз-Аполлон» від Радянського центру керування польотами космічних кораблів (1975), Подякою Президента України (2000), відзнакою

Закарпатської обласної державної адміністрації «За розвиток регіону» (2004). Записаний на Ужгородській міській Дошці пошани (1986). Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (1995), лауреат нагороди Ярослава Мудрого – постановою президії АН ВШ України (2004). Визнаний Міжнародним біографічним центром Кембріджа (Англія) за результатами проведених конкурсів: «Міжнародна людина року 1997-1998» та «Міжнародний вчений року - 2008». Лауреат конкурсу «Кращий закарпатець - 2001» (номінація – кращий освітянин) за результатами регіонального конкурсу 2002р. Відзначений нагородою (нагрудним знаком) від АН вищої освіти України – за багаторічну сумлінну працю у вищій школі та за значні наукові досягнення (2008). Має почесні грамоти Міністерства вищої та середньої спеціальної освіти СРСР (1985), Міністерства освіти і науки України, Закарпатської обласної ради (1995, 2010), Закарпатської обласної державної адміністрації (2001).

Указом Президента України удостоєний ордена «За заслуги» ІІІ ступеня (2008).

Одружений. Разом з дружиною виховали сина (1958 р. н.) та доньку (1965 р. н.) – лікаря та вчительку хімії. Щасливі і раді трьом онукам та правнукам.

Крім наукових досягнень, Людвик Людвикович вдома на всі руки майстер. У своєму господарстві користується власноруч зробленою технікою та знаряддями, зокрема мінітрактором з плугом, електропилкою, зварювальним апаратом, циркуляркою та іншими різноманітними інструментами з обробки металу та дерева.

«ХХ років. Академія наук вищої освіти України» / Науково-історичне видання // - К: «Брама V». 2012., 540 с. – С. 525-526.

Вітаючи Людвика Людвиковича з ювілеєм, редколегія журналу, його колеги, учні та вихованці бажають йому міцного здоров'я, родинного щастя, наукового довголіття, радості від дітей, онуків та правнуків, творчої наснаги на многая і благая літа.

Станом на грудень 2014 року Л.Л. Шимон – автор і співавтор 496 наукових публікацій, в тому числі 37 патентів на винаходи.