ISSN 0002-3035





38, N3, 2003

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

ՏԵՂԵԿՍՉԻՐ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

> PROCEEDINGS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

# зьльчидье Известия **Брарчи ФИЗИКА**

2USAP TOM 38

№ 3

ՀՀ ԳԱԱ «ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ» ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАН РА ԵՐԵՎԱՆ ЕРЕВАН 2003

© Национальная Академия наук Армении Известия НАН Армении, Физика Журнал издается с 1966 г. Выходит 6 раз в год на русском и английском языках

# РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. М. Арутюнян, главный редактор

- Э. Г. Шароян, зам. главного редактора
- А. А. Ахумян

Г. А. Вартапетян

Э. М. Казарян

А. О. Меликян

А. Р. Мкртчян

Д. Г. Саркисян

Ю. С. Чилингарян

А. А. Мирзаханян, ответственный секретарь

### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Մ. Հարությունյան, գլխավոր խմբագիր Ե. Գ. Շառոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ Ա. Ա. Հախումյան Հ. Հ. Վարդապետյան Ե. Մ. Ղազարյան Ա. Հ. Մելիքյան Ա. Ռ. Մկրտչյան Դ. Հ. Սարգսյան Յու. Ս. Չիլինգարյան Ա. Ա. Միրզախանյան, պատասխանատու քարտուղար

EDITORIAL BOARD

V. M. Aroutiounian, editor-in-chief E. G. Sharoyan, associate editor A. A. Hakhumyan H. H. Vartapetian E. M. Ghazaryan A. O. Melikyan A. R.Mkrtchyan D. H. Sarkisyan Yu. S. Chilingaryan A. A. Mirzakhanyan, executive secretary

Адрес редакции: Республика Армения, 375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24-г.

Խմբագրության հասցեն՝ Հայաստանի Հանրապետություն, 375019, Երևան, Մարշալ Բաղրամյան պող., 24-գ։

Editorial address: 24-g, Marshal Bagramyan Av., Yerevan, 375019, Republic of Armenia. Известия НАН Армении, Физика, т. 38, №3, с. 139-150 (2003)

УДК 539.1

# КОЛЛАПС И ВОЗРОЖДЕНИЕ НАСЕЛЕННОСТЕЙ АТОМНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ИЗ-ЗА СУПЕРПОЗИЦИОННОГО ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

# А.Ж. МУРАДЯН, В.А. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 29 мая 2002 г.)

Показано, что нахождение атома в суперпозиционном состоянии поступательного движения с равноотстоящими значениями импульса индуцирует коллапс и возрождение во внутренней динамике атома, в частности, в инверсии населенностей энергетических уровней. Магнитуда этих явлений зависит от интенсивности действующего монохроматического поля и зануляется в пределе малых и асимптотически больших интенсивностей.

# 1. Введение

Наиболее простой системой, тем не менее обладающей довольно богатым спектром квантовых явлений, является двухуровневый атом в одномодовом поле излучения [1]. Общеизвестны, например, квантовые, включая "вакуумные", периодические колебания населенностей энергетических уровней атома в одномодовом резонаторе сверхвысокой добротности [2]. Частота этих колебаний для первоначально возбужденного атома определяется формулой [2]

$$\Omega_n = \sqrt{n+1}\,\Omega_0\,,\tag{1}$$

где *n* есть начальное число фотонов в резонаторе, а  $\Omega_0$  – частота "вакуумных" (*n*=0) колебаний (если атом первоначально невозбужденный, то *n*+1 в (1) заменяется на *n*). Из формулы (1) следует также, что если число фотонов в резонаторе не имеет определенного значения, то есть состояние фотонной подсистемы является суперпозиционным, то переходы между энергетическими уровнями атома больше не являются гармоническими. Детальный анализ этого вопроса привел к неожиданному и очень важному с физической точки зрения результату о том, что во временной эволюции энергетических уровней атома появляются совершенно новые явления – коллапсы и возрождения [3].

В работе [4] нами было показано, что коллапс населенностей (подавление осцилляций между атомыми уровнями) может быть индуци-

рован также за счет суперпозиционного состояния движения центра тяжести атома. Внешнее поле, индуцирующее оптические переходы между энергетическими уровнями, при этом считалось классическим и никак не могло быть источником коллапса. Что касается характера импульсного распределения центра тяжести атома, то он брался непрерывным. Анализ другого случая, когда это распределение является дискретным, точнее, когда состоит из равноудаленных по значениям импульса чистых состояний, и проводится в настоящей работе. Коллапс в этом случае не является полным, как было в случае непрерывного распределения, а чередуется с возрождением амплитуд осцилляций, что снова сменяется коллапсом, и эта картина квазипериодически повторяется. Дискретный характер распределения импульсов в суперпозиционном состоянии центра тяжести атома инициирует возрождение внутренней динамики атома после каждого (неполного) коллапса. Ситуация в этом смысле аналогична той, что уже известна для случая суперпозиционных состояний в фотонной подсистеме. Тем не менее, картина при суперпозиционных состояниях центра тяжести атома несколько богаче, о чем детально будет говориться ниже (§3).

### 2. Решение уравнения Шредингера в импульсном представлении

Рассмотрим двухуровневый атом, взаимодействующий с монохроматическим полем бегущей волны. Гамильтониан рассматриваемой системы записывается в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{\hbar\omega_0}{2}\hat{\sigma}_3 + \hat{V}(z,t), \qquad (2)$$

где  $\hat{p}$  – оператор импульса атома, M – его масса,  $\omega_0$  – частота оптического перехода между атомными уровнями,  $\hat{\sigma}_3$  – квазиспиновый оператор Паули, а  $\hat{V}$  – оператор взаимодействия в дипольном приближении:

1

$$V(z,t) = -dE(z,t).$$
(3)

Здесь  $\hat{d}$  есть оператор дипольного момента перехода, E(z,t) – напряженность электрического поля волны, z – координата центра тяжести атома. Включение взаимодействия будем считать мгновенным, так что E(z,t) = 0 при t < 0, и

$$E(z,t) = E_0 \exp(ikz - i\omega t) + \text{c.c.}$$
(4)

при  $t \ge 0$ , с постоянной амплитудой  $E_0$ , частотой  $\omega$  и волновым вектором  $k=\omega'c$ . Как видно из (3), векторный характер поля волны не учитывается, что равносильно выбору круговой или линейной поляризации волны (именно в этих случаях возможна замена реальной схемы атомных уровней, вырожденных в общем случае по проекциям момента, на эквивалентную двухуровневую схему).

Обозначим волновые функции нижнего (g) и верхнего (e) состояний через  $\varphi_g(\rho,t)$  и  $\varphi_e(\rho,t)$  соответственно, где р задает внутреннюю координату атома, то есть положение оптического электрона относительно центра тяжести атома. В матричной форме эти волновые функции записываются в виде  $\begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}$ , соответственно. Полная волновая функция (состояние) атома в поле волны представляет собой суперпозицию этих волновых функций (состояний):

$$\Psi(\mathbf{p}, z, t) = A(z, t)\varphi_{\sigma}(\mathbf{p}, t) + B(z, t)\varphi_{\sigma}(\mathbf{p}, t) .$$
<sup>(5)</sup>

Коэффициент A(z,t) есть амплитуда вероятности того, что в момент времени *t* атом находится на нижнем энергетическом уровне, а центр тяжести – в точке *z*. Коэффициент B(z,t) имеет аналогичный смысл для возбужденного состояния.

Поскольку помимо населенностей атомных уровней нас будут интересовать также соответствующие им импульсы, то задачу удобно рассматривать в импульсном представлении. Тем более, что именно здесь проблема собственных значений и собственных функций имеет точное аналитическое решение [5]. Не делая пока никаких предположений относительно характера импульсного распределения, будем иметь

$$A(z,t) = \int a(p,t)\chi_p dp, \quad B(z,t) = \int b(p,t)\chi_p dp, \quad (6)$$

где

$$\chi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} pz\right) \tag{7}$$

есть волновая функция состояния с определенным значением импульса p, а a(p,t) и b(p,t) есть вероятностные амплитуды в импульсном пространстве, нормированные условием

$$\int_{-\infty}^{\infty} |a(p,t)|^2 dp + \int_{-\infty}^{\infty} |b(p,t)|^2 dp = 1.$$
 (8)

В случае непрерывного распределения формулы (6) и (8) применяются непосредственно, а в случае дискретного – интегралы заменяются суммами.

Подставляя гамильтониан и волновую функцию в уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \qquad (9)$$

после стандартных преобразований получаем систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами для амплитуд a(p,t) и b(p+k,t) [5], общее решение которой можно записать в виде

$$a(p,t) = -\left[\frac{\alpha(p) - \beta(p)}{2\beta(p)}a(p,0) + \frac{\Omega}{2\beta(p)}b(p + \hbar k,0)\right]\exp(-i\omega_g(p)t) + \\ + \left[\frac{\alpha(p) + \beta(p)}{2\beta(p)}a(p,0) + \frac{\Omega}{2\beta(p)}b(p + \hbar k,0)\right]\exp(-i\omega'_g(p)t) ,$$
(10)  
$$b(p + \hbar k,t) = \left[-\frac{\Omega}{2\beta(p)}a(p,0) + \frac{\alpha(p) + \beta(p)}{2\beta(p)}b(p + \hbar k,0)\right]\exp(-i\omega_e(p)t) + \\ + \left[\frac{\Omega}{2\beta(p)}a(p,0) - \frac{\alpha(p) - \beta(p)}{2\beta(p)}b(p + \hbar k,0)\right]\exp(-i\omega'_e(p)t) .$$
(11)

Здесь  $\Omega = 2dE_0 / \hbar$  – частота Раби [1], а  $d = |\langle \varphi_g | \hat{d} | \varphi_e \rangle|$  – матричный элемент дипольного перехода. Для полноты информации отметим, что частота (1) является именно квантовомеханическим аналогом частоты Раби.

Величина

$$\alpha(p) = \frac{\hbar k^2}{2M} + \frac{pk}{M} + \Delta \tag{12}$$

представляет собой обобщенную расстройку резонанса, включающую обычную расстройку  $\Delta = \omega_0 - \omega$ , доплеровское смещение pk/M и смещение  $\hbar k^2/2M$  из-за квантовой отдачи атома при поглощении и излучении фотона, а

$$\beta(p) = \sqrt{\left(\frac{\hbar k^2}{2M} + \frac{pk}{M} + \Delta\right)^2 + \Omega^2}$$
(13)

можно рассматривать как обобщенную частоту Раби, в которой обычная расстройка  $\Delta$  заменена на расстройку  $\alpha(p)$ .

Величины

$$\hbar\omega'_{g,\epsilon}(p) = \frac{1}{2} \left[ \frac{p^2}{2M} + \frac{(p+\hbar k)^2}{2M} \mp \hbar \omega \right] - \frac{\hbar\beta(p)}{2}, \qquad (14)$$

$$\hbar\omega_{g,e}(p) = \frac{1}{2} \left[ \frac{p^2}{2M} + \frac{(p + \hbar k)^2}{2M} \mp \hbar\omega \right] + \frac{\hbar\beta(p)}{2}$$
(15)

суть квазиэнергии, рожденные из нижнего (g) и верхнего (e) состояний атома. Расщепление между квазиэнергиями, как и следовало ожидать, есть обобщенная частота переходов (в единицах  $\hbar$ ):  $\omega_g - \omega'_g = \omega_e - \omega'_e = \beta(p)$ .

# 3. Инверсия населенностей энергетических уровней атома. Дискретное распределение состояний поступательного движения

Пусть атом имеет дискретное распределение импульсов. Рассмотрение ограничим наиболее важным с практической точки зрения случаем эквидистантных, с шагом  $2\hbar k$ , состояний. Такое состояние индуцируется взаимодействием с интенсивным полем стоячей волны при относительно больших значениях расстройки резонанса (приближение адиабатического исключения возбужденного энергетического уровня) и при относительно коротких временах взаимодействия (приближение Рамана-Ната) [6]. Удобно далее перейти к безразмерным величинам для всех относящихся к проблеме физических величин. Масштабом для импульсов будет  $\hbar k$ , для частот – частота отдачи  $\omega_r = \hbar k^2 / 2M$ , для времени –  $\omega_r^{-1}$ . Считая также, что до взаимодействия атом находился на нижнем энергетическом уровне, атомные амплитуды (10) и (11) можно переписать в виде

$$|a(m,t)|^{2} = |a(m,0)|^{2} - |a(m,0)|^{2} \frac{\Omega^{2} \sin^{2} \left(\sqrt{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2} t/2}\right)}{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2}}, \quad (16)$$

$$\left| b(m+\frac{1}{2},t) \right|^{2} = \left| a(m,0) \right|^{2} \frac{\Omega^{2} \sin^{2} \left( \sqrt{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2} t/2} \right)}{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2}} .$$
(17)

С их помощью уже можно записать в явном виде выражения

$$n_{g}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| a(m,t) \right|^{2} = 1 - \Omega^{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\left| a(m,0) \right|^{2} \sin^{2} \left( \sqrt{\Omega^{2} + (1 + 4m + \Delta)^{2} t/2} \right)}{\Omega^{2} + (1 + 4m + \Delta)^{2}}, \quad (18)$$

$$n_{e}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| b(m+\frac{1}{2},t) \right|^{2} = \Omega^{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{\left| a(m,0) \right|^{2} \sin^{2} \left( \sqrt{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2} t/2} \right)}{\Omega^{2} + (1+4m+\Delta)^{2}}$$
(19)

для населенностей атомных энергетических уровней, и сделать прямое сопоставление со случаем, когда суперпозиционным является состояние электромагнитного поля (чаще всего рассматривается случай когерентного по Глауберу фотонного поля [3], обладающего наименьшей неопределенностью фазы при данной неопределенности числа фотонов). Сопоставление будем проводить для инверсии населенностей атомных уровней  $W(t) = n_e(t) - n_o(t)$ .

В рассматриваемом нами случае

$$W_{at}(t) = -1 + 2\sum_{m=-\infty}^{\infty} |a(m,0)|^2 \frac{\Omega^2 \sin^2 \left(\sqrt{\Omega^2 + (1+4m+\Delta)^2 t/2}\right)}{\Omega^2 + (1+4m+\Delta)^2} , \qquad (20)$$

а в случае суперпозиции в фотонном поле -

$$W_{ph}(t) = -1 + 2\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left| a_{ph}(n,0) \right|^2 \frac{\Omega_0^2 n \sin^2 \left( \sqrt{\Omega_0^2 n + \Delta^2 t / 2} \right)}{\Omega_0^2 n + \Delta^2}.$$
 (21)

Распределение  $|a(m,0)|^2$  в импульсном пространстве играет, как и

следовало ожидать, ту же самую роль, что и дискретное распределение | aph(n,0) |<sup>2</sup> числа фотонов в фотонной подсистеме. Аналогия имеется также в остальных членах выражений (20) и (21). Во-первых, квадратные корни представляют рабиевские частоты переходов между атомными энергетическими уровнями для соответствующего случая. Далее, амплитуды этих осцилляций в обоих случаях равны отношению квадратов двух рабиевских частот: резонансных и нерезонансных. Тем не менее между этими случаями имеется и существенное различие. Оно заключается в характере зависимости рабиевских частот от дискретных индексов m и n соответственно, обусловленной разной физической природой происхождения этих зависимостей. Если в случае суперпозиции в фотонной подсистеме зависимость рабиевских частот от дискретного индекса обусловлена вынужденным характером оптических переходов, то в рассматриваемом нами случае физическим механизмом этой зависимости является эффект Доплера. Различие особенно очевидно в случае точного резонанса  $\Delta = 0$  ( $\omega = \omega_0$ ), когда (20) записывается в виде

$$W_{at}(t) = -1 + 2\sum_{m=-\infty}^{\infty} \left| a(m,0) \right|^2 \frac{\Omega^2 \sin^2 \left( \sqrt{\Omega^2 + (1+4m)^2 t/2} \right)}{\Omega^2 + (1+4m)^2}, \quad (20')$$

а (21) в виде

$$W_{ph}(t) = -1 + 2\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left| a_{ph}(n,0) \right|^2 \sin^2 \left( \frac{\Omega_0 \sqrt{n}}{2} t \right).$$
(21')

Если амплитуды рабиевских осцилляций, отнесенные к начальным распределениям, в случае "фотонной" суперпозиции постоянны, то в случае "поступательной" суперпозиции они зависят от параметра взаимодействия  $\Omega$ . Прямым следствием такой зависимости (эффекта Доплера) является то, что характер зависимости  $W_{ph}(t)$  определяется исключительно начальным распределением  $a_{ph}(n,0)$  ( $\Omega_0$  является универсальной постоянной для данного оптического перехода и объема квантования), а характер зависимости  $W_{af}(t)$  определяется также интенсивностью действующей волны, входящей через параметр  $\Omega$ . Именно эту дополнительную возможность управления эволюцией внутренней динамики атома мы имели в виду, представляя в последней части Введения возможности "поступательного" суперпозиционного состояния более богатыми.

Конкретно, это различие состоит в том, что общий коэффициент в (20') (или (20) в общем случае) есть произведение двух членов, по одному из начального распределения и распределения начальных амплитуд осцилляций, имеющего лоренцевский вид. Следовательно, результат их свертки зависит от того, насколько хорошо эти распределения перекрываются, причем место максимума лоренцевского контура в общем случае однозначно определяется расстройкой резонанса, а ширина контура – интенсивностью волны. Всего этого нет в случае "фотонной" суперпозиции: в случае (21') вовсе нет второго распределения и соответственно свертки, а в общем случае (21) хотя второе распределение и есть (=  $\Omega_0^2 n / (\Omega_0^2 n + \Delta^2)$ ), однако оно нелоренцевское, максимум всегда находится при краевом значении n = 0 и не зависит от физических параметров системы, и что самое главное, закон уменьшения на крыле распределения качественно медленнее, чем в случае (20).



Рис.1. Вид начального распределения вероятностей когерентных импульсных состояний центра тяжести атома (на нижнем энергетическом уровне). Такое распределение получается за счет предварительного взаимодействия атома с полем стоячей волны и дается формулой  $|a(m,0)|^2 = J_m^2(\Omega_s)$  [6], где  $J_m(\Omega_s)$  есть функция Бесселя,  $m=0, \pm 1, \pm 2, ..., \Omega_s$  – параметр интенсивности в пучностях стоячей волны, значение которого выбрано равным 40 (а). Вид временной эволюции инверсии населенностей энергетических уровней атома при малых интенсивностях монохроматической волны:  $\Omega=0,1$ . Расстройка резонанса выбрана такой ( $\Delta=-149$ ), чтобы эффективное взаимодействие имело место с одним (из двух) наиболее вероятных импульсных состояний (соответствующим значению m=37 на рис.1а.). Явления коллапса и возрождения отсутствуют (б).

Рассмотрим снова динамику инверсии населенностей в случае поступательного суперпозиционного состояния и выявим характер ее зависимости от интенсивности волны. Начальное распределение при этом будем считать заданным и достаточно широким. Наиболее простым при этом является случай малых интенсивностей  $\Omega < 1$  (напомним, что частота  $\Omega$  нормирована на частоту отдачи  $\omega_r = \hbar k^2 / 2M$ ). Тогда в сумме (20) эффективный вклад дает только один член, знаменатель которого минимален, а временная эволюция инверсии населенностей атомных уровней представляет простой гармонический закон осцилляций. Этот случай представлен на рис.16. Начальное распределение импульсов центра тяжести атома предполагается образованным за счет предварительного взаимодействия атома с полем стоячей волны и показано на рис.1а. Лоренцевский контур будучи уже, чем межмодовое расстояние начальных состояний, эффективно выделяет только одно из них: суперпозиционный характер начальных состояний не выявляется и вовсе не имеет значения

С увеличением интенсивности волны (частоты  $\Omega$ ) лоренцевский контур уширяется, все большее число начальных импульсных состояний атома вовлекается во взаимодействие и дает вклад в  $W_{at}(t)$ . В динамике последнего все четче образуются коллапс и возрождение. Рис.26, например, соответствует промежуточному случаю  $\Omega=10^{3/2}$ . Промежуточность заключается в том, что лоренцевский контур распределения относительных амплитуд все еще заметно меньше ширины распределения начальных импульсов атома и, соответственно, только часть этих состояний дает вклад в эволюцию системы. Этот факт иллюстрирован (рис.2а) с помощью распределения импульсных состояний верхнего энергетического уровня, возбужденных за счет взаимодействия из распределения нижнего энергетического состояния (рис.1а). Характер эволюции при полном перекрытии распределений показан на рис.3.



Рис.2. Распределение возбужденных на верхний энергетический уровень импульсных состояний атома в условиях частичного перекрытия лоренцевского контура (см. текст) с начальным импульсным распределением (в момент времени t=0.0887). Параметр интенсивности волны  $\Omega=10^{3/2}$ . Сопоставление с начальным распределением рис. la показывает, что только часть состояний вовлечена в процесс взаимодействия. Деформация контура распределения с подавлением "боковых" относительно резонанса состояний обусловлена эффектом Доплера (а). Динамика инверсии населенностей атомных уровней при этих условиях. Явления коллапса и возрождения четко выявлены (б).



Рис.3. Динамика инверсии населенностей атомных уровней при полном перекрытии начального импульсного распределения лоренцевским профилем ( $\Omega = \sqrt{2} \cdot 10^2$ ). Для максимально лучшего перекрытия расстройка резонанса выбрана равной нулю.

К представленному описанию инверсии населенности следует добавить, что влияние интенсивности волны на динамику не ограничивается только степенью вовлечения начальных состояний. Существенной стороной этого влияния является также зависимость самих частот колебаний от этой интенсивности, так что качественные изменения при переходе от рис.1 к рис.2 и далее к рис.3 частично обусловлены именно этой зависимостью.

Рассмотрим, наконец, эволюцию инверсии при еще больших интенсивностях, когда ширина лоренцевского контура превосходит начальное распределение и полностью перекрывает ее. Заменяя пределы суммирования в (20) от бесконечностей на  $-m_0 \le m \le m_0$ , где  $m_0$  задает границу начального распределения (в условиях рис.1a  $m_0 \approx 40$ ), видим, что роль разных *m* как в относительной амплитуде, так и в синусоидальных временных осцилляциях ослабевает. В области асимптотически больших интенсивностей, как и при больших расстройках резонанса, этими зависимостями можно грубо пренебречь, заменив  $\Omega^2 + (1 + 4m + \Delta)^2$  на  $\Omega^2 + \Delta^2$ , и получить результат

$$W_{at}(t) \approx -1 + \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + \Delta^2} \sin^2 \left( \sqrt{\Omega^2 + \Delta^2} t / 2 \right), \tag{22}$$

совпадающий со случаем неприготовленного (неподвижного) атома. Ситуация при больших интенсивностях напоминает случай взаимодействия широкополосного излучения с атомным переходом; спектр излучения полностью перекрывает ширину и возможные расщепления атомных уровней и не дает им проявиться.

Следующий вопрос, который представляет интерес с точки зре-

ния экспериментальной реализации, это характер временной эволюции в зависимости от ширины начального импульсного распределения при достаточно больших интенсивностях (ширинах лоренцевского профиля). До полного перекрытия лоренцевского контура начальным распределением эволюция более или менее аналогична предыдущему случаю – постепенный переход от гармонических колебаний к коллапсам и возрождениям. При дальнейшем увеличении ширины начального распределения, однако, эволюция идет не к простому гармоническому виду (22), а к постепенному уменьшению глубины модуляции при почти неизменном виде временной эволюции.

### 4. Полный импульс и импульс на каждый энергетический уровень атома

Рассмотрим теперь эволюцию импульсов атома, дополняя тем самым общую картину временной эволюции атома. Физический смысл имеют (экспериментально измеримы), помимо полного импульса атома, также импульсы на каждый энергетический уровень. Последние определяются через вероятностные амплитуды:

$$P_{g}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_{gm} |a(m,t)|^{2} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} 2m\hbar k |a(m,t)|^{2},$$
(23)

$$P_{e}(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_{em} \left| b(m,t) \right|^{2} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (2m+1)\hbar k \left| b(m+\frac{1}{2},t) \right|^{2}$$
(24)

и представляют вклады нижнего и верхнего энергетического уровней соответственно в общий импульс атома

$$P(t) = P_{e}(t) + P_{e}(t).$$
(25)





В случае экстремально малых интенсивностей все импульсы, как и инверсия населенностей, совершают гармонические колебания. Эволюция импульсов приготовленных в суперпозиционном состоянии атомов в общем случае не повторяет ход населенностей или инверсии населенностей энергетических уровней. Характерный вид коллапсов и возрождений динамики импульсов нижнего энергетического уровня для условий рис.3 (большие интенсивности) показан на рис.4. Физической причиной такого отклонения является то, что импульс на данном энергетическом уровне меняется не только за счет изменения населенности, но и распределения импульсов на этом уровне [7]. Мерой перераспределения импульсов на энергетическом уровне может служить отношение  $P_{g,e}(t)/n_{g,e}(t)$ : в случае неприготовленного (неподвижного) атома оно постоянно и равно нулю и  $\hbar k$  для нижнего и верхнего уровней, соответственно. Динамику этих нормированных импульсов можно видеть на рис.46.

### 5. Заключение

На основе анализа общих квантовомеханических соотношений показано, что коллапс и возрождение инверсии атомных населенностей могут быть инициированы с помощью приготовления начального состояния поступательного движения в виде когерентной суперпозиции равноотстоящих по импульсу состояний. Имея в виду, что как физическая, так и практическая стороны такого приготовления состояния центра тяжести атома очень хорошо разработаны на базе взаимодействия моноэнергетических атомных пучков и/или сверхохлажденных атомов с квазирезонансным полем стоячей волны [8], можно заключить, что предложенный метод не менее перспективен, чем широко известный метод генерации этих явлений на основе когерентных полей в резонаторе ультравысокой добротности.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. L.Allen and J.H.Eberly. Optical Resonance and Two-Level Atoms. Wiley, New York, 1975.
- E.T.Jaynes and F.W.Cummings. Proc. IEEE, 51, 89 (1963); J.R.Ackerhalt and W.Rzazewski. Phys. Rev. A, 12, 2549 (1975); G.Rempe, H.Walther, and N.Klein. Phys. Rev. Lett., 58, 353 (1987); S.J.D.Phoenix and P.L.Knight. Phys. Rev. A, 44, 6023 (1991); B.M.ApyTHOHSH, A.W.Mypaash. KBaht. электрон., 20, 856 (1993); S.M.Barnett and P.M.Radmore. Methods in Theoretical Quantum Optics. Clarendon Press, Oxford, 1997; M.Fortuneto, G.Kurizki, and W.P.Schleich. Phys. Rev. A, 59, 714 (1999); A.C.Doberty, T.W.Lynn, C.J.Hood, and H.J.Kimble. Phys. Rev. A, 63, 013401 (2000).
- N.B.Narozhny, J.J.Sanchez-Mondragon, and J.H.Eberly. Phys. Rev. A, 23, 236 (1981); J.Gea-Banaclovhe. Phys. Rev. Lett., 65, 3385 (1990); J.Eiselt and H.Risken. Phys. Rev. A, 43, 346 (1991); B.W.Shore and P.L.Knight. J. Mod. Opt., 40, 1195 (1993).

- 4. A.Zh.Muradyan and V.A.Poghosyan. Phys. Rev. A, 64, 013416 (2001).
- А.Ю.Пусеп, А.Б.Докторов, А.И.Бурштейн. ЖЭТФ, 72, 98 (1977); G.-J.Zeng, S.-L.Zhou, S.-M.Ao, and Z.-Y.Zeng. Phys. Rev. A, 55, 2945 (1997).
- В.М.Арутюнян, А.Ж.Мурадян. Доклады АН Арм. ССР, 60, 275 (1975);
   R.J.Cook and A.F.Bernhardt. Phys. Rev. A, 18, 2533 (1978); A.F.Bernhardt and
   B.W.Shore. Phys. Rev. A, 23, 1290 (1981); J.Dalibard and C.Cohen-Tannoudji. J.
   Opt. Soc. Am. B, 2, 1707 (1985); P.J.Martin, P.J.Gould, B.G.Oldaker,
   A.H.Miklich, and D.E.Pritchard. Phys. Rev. A, 36, 2495 (1987).
- 7. A.Zh.Muradyan and H.L.Haroutyunyan. Phys. Rev. A, 62, 013401 (2000).
- P.J.Martin, B.G.Oldaker, A.H.Miklich, and D.E.Pritchard. Phys. Rev. Lett., 65, 515 (1988); D.M.Giltner, R.W.McGrown, and S.A.Lee. Phys. Rev. A, 52, 3966 (1995); S.Ditr, S.Kunze, and G.Rempe. Quant. Semiclass. Opt., 8, 531 (1996); Yu.B.Ovchinnikov, J.H.Muller, M.R.Doerty, E.J.D.Vredenbregt, K.Helmerson, S.L.Rolston, and W.D.Phillips. Phys. Rev. Lett., 83, 284 (1999).

# ԱՏՈՄԱՅԻՆ ԷՆԵՐԳԻԱԿԱՆ ՄԱԿԱՐԴԱԿՆԵՐԻ ԲՆԱԿԵՑՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿՈԼԱՊՍԸ ԵՎ ՎԵՐԱԾՆՈՒՄԸ ՇՆՈՐՀԻՎ ՍՈՒՊԵՐՊՈՉԻՑԻՈՆ ՀԱՄԸՆԹԱՑ ՇԱՐԺՄԱՆ

#### Ա.Ժ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Վ.Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ընտրելով ատոմի համընթաց քվանտամեխանիկական շարժումը դիսկրետ – սուպերպոզիցիոն վիճակում, ցույց է տրված ատոմային մակարդակների բնակեցվածությունների և ատոմի յուրաքանչյուր էներգիական մակարդակին բաժին ընկնող իմպուլսի համար կոլապսի և վերածնման երևույթների առկայությունը մոնոքրոմատային այիքի հետ փոխազդելիս։ Դինամիկ վարքի մոդուլման խորությունը կախված է այիքի ինտենսիվությունից, լինելով առավելագույնը ինտենսիվության արժեքների միջանկյալ տիրույթում։

# COLLAPSE AND REVIVAL OF ATOMIC ENERGY LEVEL POPULATIONS DUE TO THE SUPERPOSITION TRANSLATIONAL MOTION

### A.Zh. MURADYAN, V.A. POGHOSYAN

The existence of collapses and revivals in internal dynamics of an atom, particularly in atomic population inversion when the atomic motion is in a quantum-mechanical superposition state during interaction with a monochromatic wave is shown. The magnitude of modulation is field intensity dependent and is prominently exhibited in the range of intermediate values of intensities. УДК 548.0

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРАЛЬНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СРЕД ПРИ НАЛИЧИИ ГИПЕРЗВУКОВОЙ ВОЛНЫ

# А.А. ГЕВОРГЯН

#### Ереванский государственный университет

### (Поступила в редакцию 16 сентября 2002 г.)

Рассмотрено отражение и прохождение света через слой спиральной периодической среды, находящейся в продольном гиперзвуковом поле. В приближении теории возмущений рассмотрен случай, когда среда периодична. Показано, что появляются области дифракционного отражения разного характера: области дифракционного отражения (ОДО), обусловленные спиральностью среды, ОДО, обусловленные слоистостью среды, а также области, обусловленные и спиральностью, и слоистостью среды. Приведены результаты сравнения с численным решением задачи по точной теории. Исследованы также особенности поляризационных характеристик этих систем.

#### Введение

В связи с широким применением спиральных периодических сред (СПС) в электро- (магнито-, акусто-) оптических устройствах представляет существенный интерес изучение влияния внешних полей на оптические свойства СПС (холестерических жидких кристаллов (ХЖК), хиральных смектиков и т.д.). В основе такого влияния лежит анизотропия локальной диэлектрической (магнитной) восприимчивости СПС, которая при наложении внешнего поля приводит к силам, искажающим структуру СПС. Изменение же структурных свойств в свою очередь отражается на оптических характеристиках СПС. Проявления воздействия внешних полей на структуру (а следовательно, и на оптические свойства) весьма разнообразны. Общепринятая классификация этих эффектов следующая [1]: 1) эффекты, обусловленные изменением шага спирали; 2) эффекты, обусловленные изменением текстур и проводимостью. Кроме этих основных изменений структуры, которые приводят к наиболее интересным и практически важным эффектам, для ХЖК существенны эффекты в тонких слоях, когда нельзя пренебречь влиянием поверхности на параметры (в частности, на шаг спирали).

Среди других внешних воздействий на оптические свойства ХЖК

сильно влияют механические поля. Они могут создаваться как механическими деформациями, так и возникать при распространении через XЖК ультразвука. Взаимодействие световых и ультразвуковых волн в кристаллах находит широкое применение для управления параметрами световых пучков и исследования физических свойств вещества. Влияние внешних полей на оптические свойства XЖК рассмотрено в работах [1-19] (см. также литературу, цитированную в них). В работе [12] рассмотрено ориентационное воздействие световой волны на холестерическую мезофазу. Показано, в частности, что световая волна также приводит к модуляции параметров среды. Ниже приведены результаты по изучению влияния продольной гиперзвуковой волны на оптику XЖК: обобщаются результаты, полученные в работе [20], и приводятся результаты сравнения с численными результатами по точной теории прохождения света через неоднородный слой.

Гиперзвуковая волна вызывает изменение главных значений локального тензора диэлектрической проницаемости (фотоупругий эффект) и шага спирали. При этом среда становится также слоистой с периодом слоистости, равным длине гиперзвуковой волны. Это периодическое возмущение изменяется как в пространстве, так и во времени. В частности, если гиперзвук представляет собой бегущую волну, то периодическое возмущение перемещается со скоростью гиперзвука. Поскольку скорость гиперзвука на много порядков меньше скорости света, периодическое возмущение, вызванное гиперзвуком, можно считать стационарным и в волновом уравнении пренебречь зависимостью параметров среды от времени, а их временную зависимость учитывать в окончательных результатах.

Отметим, что отличие настоящей задачи от упомянутых выше в [1-19] формально заключается в наличии двух периодов неоднородности – неискаженного шага спирали и длины гиперзвуковой волны. При соответствующем подборе этих периодов рассмотрение можно свести к [7,8]. В общем случае этого делать нельзя. Это связано с тем, что рассматриваемая здесь среда, вообще говоря, может быть и непериодичной, что имеет место, когда отношение двух упомянутых периодов невозможно представить в виде отношения двух целых чисел.

# Новые области дифракционного отражения

Будем считать, что модуляция создается плоской гиперзвуковой волной и что, следовательно, в среде реализуется брэгтовский режим дифракции. Плоская гиперзвуковая волна распространяется вдоль оси *z*. Это приводит к тому, что главные значения локального тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  и  $a = 2\pi/\sigma$  ( $\sigma$  – шаг спирали) уже не постоянны и изменяются в зависимости от *z* и *t*. Применяя континуальную теорию для холестериков в гиперзвуковом поле, в линейном приближении получаем:

$$\begin{aligned} a(z,t) &= a_0 + a_c(t)\cos bz + a_s(t)\sin bz,\\ \varepsilon_1(z,t) &= \varepsilon_{10} + \varepsilon_{1c}(t)\cos bz + \varepsilon_{1s}(t)\sin bz,\\ \varepsilon_2(z,t) &= \varepsilon_{20} + \varepsilon_{2c}(t)\cos bz + \varepsilon_{2s}(t)\sin bz, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $a_0 = 2\pi / \sigma_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\varepsilon_{10}$ ,  $\varepsilon_{20}$  – соответствующие параметры невозмущенной спирали,  $b=2\pi/\Lambda$ ,  $\Lambda$  – длина гиперзвуковой волны (аналогичные вычисления для холестериков во внешних (электрическом, магнитном, тепловом и мощном световом) полях представлены соответственно в работах [19,12]). Такие соотношения получаются в предположении, что в среде распространяются две волны, модулирующие параметры среды, – прямая и обратная волны. Из (1) для угла между направлениями директора и осью х лабораторной системы координат имеем

$$\varphi(z,t) = a_0 z + a_c(t) \cos bz / b + a_s(t) \sin bz / b.$$
(2)

Из (1) и (2) следует, что диэлектрическая проницаемость в этом случае, вообще говоря, не является периодической функцией координат. Легко убедиться, что при замене z на  $z+\Delta z$  ( $\Delta z$  – пространственный период среды)  $\varphi(z,t)$  заменяется на  $\varphi(z,t) + 2\pi n$  (n – целое число), если  $b\Delta z = 2\pi m_1$ , а  $a_0\Delta z = \pi m_2$ , т.е. при

$$b(2a_0) = m_1 / m_2 , \qquad (3)$$

где *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> – целые числа. Нами будет рассмотрен общий случай, безотносительно к выполнению соотношения (3).

Переходя к поворачивающейся вместе с главными направлениями тензора диэлектрической проницаемости системе координат и подставляя (1) в волновое уравнение, будем искать поле в виде

$$E(z,t) = E^{(0)}(z,t) + E^{(1)}(z,t) = \sum_{m=1}^{4} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [E_{mn} \exp i(k_{mn}z - \omega t)].$$
(4)

Тогда получаем:

$$\begin{split} &\left(\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\varepsilon_{10}-k_{mn}^{2}-a_{0}^{2}-\frac{a_{1c}^{2}}{2}-\frac{a_{1s}^{2}}{2}\right)E_{mnx}+2ia_{0}k_{mn}E_{mny}-\left(a_{0}a_{1c}-\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\frac{\varepsilon_{1c}}{2}\right)(E_{mn-1x}+\\ &+E_{mn+1x})+i\frac{a_{1c}a_{1s}}{2}(E_{mn-2x}-E_{mn+2x})+i\left(a_{0}a_{1s}-\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\frac{\varepsilon_{1s}}{2}\right)(E_{mn-1x}-E_{mn+1x})+\\ &+\left(-\frac{a_{1c}^{2}}{4}+\frac{a_{1s}^{2}}{4}\right)(E_{mn-2x}+E_{mn+2x})+ia_{1c}(k_{mn-1}E_{mn-1y}+k_{mn+1}E_{mn+1y})+\frac{a_{1s}b}{2}\times\\ &\times(E_{mn-1y}+E_{mn+1y})+a_{1s}(k_{mn-1}E_{mn-1y}-k_{mn+1}E_{mn+1y})+\frac{ia_{1c}b}{2}(E_{mn-1y}-E_{mn+1y})=0 \end{split}$$

$$\left(\frac{\omega^{2}}{c^{2}}\varepsilon_{20} - k_{mn}^{2} - a_{0}^{2} - \frac{a_{1c}^{2}}{2} - \frac{a_{1s}^{2}}{2}\right) E_{mny} - 2ia_{0}k_{mn}E_{mnx} - \left(a_{0}a_{1c} - \frac{\omega^{2}}{c^{2}}\frac{\varepsilon_{2c}}{2}\right) (E_{mn-1y} + E_{mn+1y}) + i\frac{a_{1c}a_{1s}}{2}(E_{mn-2y} - E_{mn+2y}) + i\left(a_{0}a_{1s} - \frac{\omega^{2}}{c^{2}}\frac{\varepsilon_{2s}}{2}\right) (E_{mn-1y} - E_{mn+1y}) + \left(-\frac{a_{1c}^{2}}{4} + \frac{a_{1s}^{2}}{4}\right) (E_{mn-2y} + E_{mn+2y}) - ia_{1c}(k_{mn-1}E_{mn-1x} + k_{mn+1}E_{mn+1x}) - \frac{a_{1s}b}{2} \times (E_{mn-1x} + E_{mn+1x}) - a_{1s}(k_{mn-1}E_{mn-1x} - k_{mn+1}E_{mn+1x}) - \frac{ia_{1c}b}{2}(E_{mn-1x} - E_{mn+1x}) = 0$$

для любого  $k_{mn}$ . Здесь  $k_{mn} = k_{m0} + nb$  ( $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, ...$ ). Таким образом, в среде возбуждается бесконечное число волновых мод. Однако, как известно [21], не все амплитуды этих мод  $E_{mnx}$ ,  $E_{mny}$  связаны между собой. Оказывается, что наиболее сильно связаны только амплитуды  $E_{m0x}$ ,  $E_{m0y}$  и  $E_{mnx}$ ,  $E_{mny}$  со всевозможными значениями n. Физически это означает, что между составляющими  $E_{m0x,y}$  и  $E_{mnx,y}$  имеется резонансная связь и что вместе с амплитудой  $E_{m0x,y}$  значительно отличается от нуля амплитуда  $E_{mnx,y}$  при условии, что остальные амплитуды практически не отличаются от нуля. Применим к полученной таким образом системе (5) теорию возмущений [20]. Малыми параметрами при применении теории возмущений считаются отклонения компонент тензора диэлектрической проницаемости и величины a(z,t) от значений, которые имеют эти величины в отсутствие модуляции параметров среды. Кроме того, для применимости теории возмущений необходимо, чтобы амплитуды мод  $E_{mnx}$ ,  $E_{mny}$  были намного меньше по сравнению с основной модой  $E_{m0x}$ ,  $E_{m0y}$ .

В нулевом приближении, пренебрегая всеми величинами, пропорциональными параметрам модуляции ( $a_{c,s}$ ,  $\varepsilon_{1c,s}$ ,  $\varepsilon_{2c,s}$ ), и всеми амплитудами, кроме  $E_{m0x}$  и  $E_{m0y}$ , получаем, что поле в среде имеет вид

$$E^{(0)}(z,t) = \sum_{m=1}^{4} \left[ E_{m0} \exp i(k_{m0}z - \omega t) \right], \qquad (6)$$

а волновые числа  $k_{m0}$  определяются выражением  $k_{m0} = 2\pi \sqrt{\varepsilon_m^0} b^{\pm} / \lambda$ , где  $b^{\pm}$  определяются согласно

$$b^{\pm} = \sqrt{1 + \chi^2 - \delta_0 \pm \gamma} , \qquad (\gamma = \sqrt{4\chi^2 + \delta_0^2} , \quad \delta_0 = \frac{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{20}}{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{20}}$$
$$\chi = \frac{\lambda}{\sigma_0 \sqrt{\varepsilon_m^0}} , \qquad \varepsilon_m^0 = \frac{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{20}}{2} ) .$$

В первом приближении, предполагая, что вместе с  $E_{m0x,y}$  отличны от нуля  $E_{m1x,y}$ , и пренебрегая всеми другими амплитудами и ограничиваясь линейными по малым параметрам  $a_{c,s}$ ,  $\varepsilon_{1c,s}$ ,  $\varepsilon_{2c,s}$  членами, получаем, что возникают новые области дифракционного отражения разного характера со средними длинами волн, имеющими вид [20]

$$\lambda_{1,2} = \frac{2\Lambda\sigma_0\sqrt{\varepsilon_m^0}}{|2\Lambda\mp\sigma_0|} , \qquad (7)$$

$$\lambda_3 = 2\Lambda \sqrt{\varepsilon_m^0} . \tag{8}$$

Таким образом, имеем четыре дифракционные области. Одна из них со средней длиной волны

$$\lambda_0 = \sigma_0 \sqrt{\varepsilon_m^0} , \qquad (9)$$

границы которой определяются выражениями  $\lambda_0^{1,2} = \sigma_0 \sqrt{\varepsilon_m^0} (1 \pm \delta_0)$ , соответствует дифракционному отражению на спиральности. Дифракционная область с длиной волны  $\lambda_3$  соответствует дифракции света на слоистости. Две другие области дифракционного отражения с длинами волн  $\lambda_{1,2}$  определяются обоими периодами неоднородности среды и соответствуют дифракции на периодических возмущениях спиральности.

Далее, при выводе уравнений (7), (8) мы предполагали, что резонансная связь имеет место между амплитудами  $E_{0x,y}$  и  $E_{1x,y}$ . Естественно, что в общем случае могут существовать области дифракционного отражения, связанные с существованием резонансной связи между  $E_{0x,y}$  и  $E_{nx,y}$ с *n*, отличным от единицы. В таком случае аналогичным образом вместо уравнений (7), (8) соответственно получаем

$$\lambda_{1,2} = \frac{2\Lambda\sigma_0\sqrt{\varepsilon_m^0}}{|2\Lambda\mp n\sigma_0|} , \qquad (10)$$

$$\lambda_3 = \frac{2\Lambda}{n} \sqrt{\varepsilon_m^0} \quad . \tag{11}$$

Как известно [21], дифракционные области с  $n \neq \pm 1$  называются областями высшего порядка, поскольку они обычно имеют место при более высоких частотах (хотя в нашем случае, в соответствии с (10), это не всегда так).

Рассмотрим теперь точное решение задачи. Пусть слой среды занимает пространство между плоскостями z=0 и z=d (d – толщина слоя). Ось среды совпадает с осью z. Плоская гиперзвуковая волна также распространяется вдоль оси z. Плоскость падения света совпадает с плоскостью (x,z), а волна падает по нормали, т.е. вдоль оси z.

Разложим компоненты амплитуд полей падающей, отраженной и прошедшей волн по базисным круговым поляризациям согласно



155

$$\mathbf{E}_{i,r,t} = E_{i,r,t}^{+} \mathbf{n}_{+} + E_{i,r,t}^{-} \mathbf{n}_{-} = \begin{bmatrix} E_{i,r,t}^{+} \\ E_{i,r,t}^{-} \end{bmatrix},$$
(12)

где **n**<sub>+</sub>, **n**<sub>-</sub> – орты круговых базисных поляризаций, и решение задачи представим в виде

$$\mathbf{E}_r = \hat{R}\mathbf{E}_i, \ \mathbf{E}_t = \hat{T}\mathbf{E}_i \,. \tag{13}$$

Для построения матриц Джонса  $\hat{R}$  и  $\hat{T}$  разобьем рассматриваемый слой среды на большое число тонких слоев с толщинами  $d_1, d_2, d_3, \dots, d_N$ . Если их максимальная толщина достаточно мала (намного меньше  $\sigma_0$  и  $\Lambda$ ), то можно считать, что параметры среды постоянны в каждом слое. Тогда, согласно [22], задача определения  $\hat{R}$  и  $\hat{T}$  сводится к решению следующей системы разностных матричных уравнений:

$$\hat{R}_{j} = \hat{r}_{j} + \tilde{\hat{t}}_{j} \hat{R}_{j-1} (\hat{I} - \tilde{\hat{r}}_{j} \hat{R}_{j-1})^{-1} \hat{t}_{j}, \quad \hat{T}_{j} = \hat{T}_{j-1} (\hat{I} - \tilde{\hat{r}}_{j} \hat{R}_{j-1})^{-1} \hat{t}_{j}, \quad (14)$$

с  $\hat{R}_0 = \hat{O}$  и  $\hat{T}_0 = \hat{I}$ . Здесь  $\hat{R}_j$ ,  $\hat{T}_j$ ,  $\hat{R}_{j-1}$ ,  $\hat{T}_{j-1}$  – матрицы Джонса для сред с *j* и *j*–1 однородными слоями, соответственно,  $\hat{r}_j$ ,  $\hat{t}_j$  – матрицы Джонса *j*-ого однородного слоя,  $\hat{O}$  – нулевая матрица, а  $\hat{I}$  – единичная матрица.

Используя выражения для элементов матриц Джонса однородного слоя СПС [23], можно вычислить элементы матриц СПС, находящейся в продольном гиперзвуковом поле, а затем вычислить также коэффициенты отражения  $R = |E_r|^2 / |E_i|^2$  и прохождения  $T = |E_t|^2 / |E_i|^2$  по интенсивности, поворот плоскости поляризации  $\psi = -\arg(\beta)$  и эллиптичность поляризации  $e = (|\beta|-1)/(|\beta|+1)$ ,  $(\beta=E_t^r/E_t^r - поляризационная функция$ прошедшей волны при круговых базисных поляризациях), а также другие оптические характеристики системы.

### Численные расчеты. Выводы

Численные расчеты по точной теории проводились для случая, когда зависимость шага спирали и главных значений тензора диэлектрической проницаемости от координаты *z* аппроксимируются выражениями (1). Расчеты выполнены для трех следующих случаев: 1.  $\Lambda \sim \sigma_0$ . 2.  $\Lambda << \sigma_0$ . 3.  $\Lambda >> \sigma_0$ .

1.  $\Lambda \sim \sigma_0$ . На рис.1а показана зависимость коэффициента отражения R от длины волны 1. Как следует из рисунка и как показывают вычисления, слоистость может привести как к увеличению, так и к уменьшению коэффициента отражения, причем существенные изменения происходят вблизи области дифракционного отражения нулевого поряд-ка (в области 0.585–0.605 мкм).

Как видно из рисунка, коэффициент отражения претерпевает резкое изменение на длине волны  $\lambda = 0.42584$  мкм. Эта длина волны соответствует  $\lambda_2$ , определяемому выражением (10) с n = 1. Таким образом, видно появление дифракционного отражения первого порядка, обусловленное одновре менным наличием спиральности и слоистости. На первой вставке рис.1а видно, что коэффициент отражения резко изменяется также на длине волны  $\lambda = 0.9794$  мкм. А эта длина волны соответствует  $\lambda_i$ , определяемому выражением (10) и опять с n = 1. Полученные результаты показывают также, что дифракционное отражение на длине волны  $\lambda_2$  происходит интенсивнее, чем на длине волны  $\lambda_i$ . Это обусловлено удаленностью возбуждаемой дифракционной области от дифракционной области нулевого порядка; чем возбуждаемая новая область дифракционного отражения находится ближе к основной области дифракционного отражения, тем дифракционное отражение в этой области происходит интенсивнее.



Рис.1. Зависимость коэффициента отражения R (а) и поворота плоскости поляризации  $\psi$  (штриховая кривая) и эллиптичности поляризации e (сплошная кривая) (б) от длины волны  $\lambda a_s=0.1$  мкм<sup>-1</sup>,  $a_c=0.2$  мкм<sup>-1</sup>,  $\Lambda=0.5$  мкм,  $\sigma_0=0.4$  мкм,  $\varepsilon_{01}=2.29$ ,  $\varepsilon_{02}=2.143$ ,  $\varepsilon_{1s}=0.1$ ,  $\varepsilon_{2s}=0.04$ ,  $\varepsilon_{lc}=0.05$ ,  $\varepsilon_{2c}=0.08$ , толщина слоя d=10 мкм. Падающая волна имеет левую круговую поляризацию. Спираль – левая.

На второй вставке рис.1а видно, что коэффициент отражения претерпевает изменение также на длине волны  $\lambda$ =1.441 мкм. Эта длина волны соответствует  $\lambda_3$ , определяемому выражением (11) с n =1. Как видно из рисунков, при данных параметрах задачи дифракционное отраже-

ние на длине волны λ<sub>3</sub>, соответствующей области дифракционного отражения, обусловленного слоистостью, выражено очень слабо.

Важными оптическими характеристиками системы являются поворот плоскости поляризации и эллиптичность поляризации, дающие много информации о системе. На рис.16 представлены зависимости поворота плоскости поляризации  $\psi$  и эллиптичность поляризации e от длины волны  $\lambda$ . Как видно из рисунка, эти зависимости имеют ряд качественных особенностей. Так, известно, что вращение плоскости поляризации очень сильно зависит от длины волны и направление вращения оказывается различным по разные стороны от брэгговской длины волны  $\lambda_0 = \sigma_0 \sqrt{\varepsilon_m^0}$ . Для самой же длины волны  $\lambda_0$  вращение плоскости поляризации обращается в нуль. Видно, что при наличии модуляции параметров среды изменения знака вращения не происходит, хотя форма кривой  $\psi(\lambda)$  практически остается той же. Отметим, что аналогичные изменения происходят также в холестериках с непостоянным шагом спирали [24].

2. Λ << σ<sub>0</sub>. На рис.2а показана зависимость коэффициента отражения R, а на рис.26 – зависимости поворота плоскости поляризации и и эллиптичности поляризации е от длины волны  $\lambda$ . Как видно из рисунков, в этом случае также возбуждаются новые области дифракционного отражения первого порядка, обусловленные одновременным наличием спиральности и слоистости. Однако, если на длине волны λ<sub>2</sub> = 0.1202 мкм дифракционное отражение претерпевает падающий на слой свет с левой круговой поляризацией (как в области дифракционного отражения нулевого порядка), то на длине волны  $\lambda_l = 0.202$  мкм дифракционное отражение претерпевает свет с обратной круговой поляризацией. Кроме того, видно, что хотя  $\lambda_2$  находится ближе к основной области дифракционного отражения, чем  $\lambda_1$ , однако здесь дифракционное отражение происходит менее интенсивно, чем на длине волны λ. Эти, а также ряд других особенностей, отмеченных выше, качественно легко могут быть объяснены. Так, известно, что знак спиральности определяется знаком недиагонального элемента в тензоре диэлектрической проницаемости СПС, представленного в лабораторной системе координат. Причем свет с одной круговой поляризацией претерпевает дифракцию на спиральной структуре среды, а свет с обратной круговой поляризацией – нет. С другой стороны, из теории дифракции известно, что при разложении периодического тензора диэлектрической проницаемости в ряд по векторам обратной решетки можно определить возможный набор возбуждаемых и при определенных условиях дифрагирующих в среде волн. Считая ас и є1,2с, малыми величинами, разлагая диагональные и недиагональные элементы тензора диэлектрической проницаемости в ряд и ограничиваясь линейными по упомянутым малым параметрам членами, получаем

$$\begin{split} \varepsilon_{xx,yy} &= \varepsilon_m^0 + \frac{e^{ibz}}{2} \left( \varepsilon_c^m - i\varepsilon_x^m \right) + \frac{e^{-ibz}}{2} \left( \varepsilon_c^m + i\varepsilon_x^m \right) \pm \frac{\Delta_0}{2} \left( e^{i2a_0z} + e^{-i2a_0z} \right) \pm \frac{e^{i(2a_0+b)z}}{2} \times \\ &\times \left[ \frac{a_c \Delta_0}{b} + \frac{\Delta_c}{2} - i \left( \frac{a_s \Delta_0}{b} + \frac{\Delta_s}{2} \right) \right] \pm \frac{e^{-i(2a_0+b)z}}{2} \left[ \frac{a_c \Delta_0}{b} + \frac{\Delta_c}{2} + i \left( \frac{a_s \Delta_0}{b} + \frac{\Delta_s}{2} \right) \right] \pm \\ \pm \frac{e^{i(2a_0-b)z}}{2} \left[ \frac{\Delta_c}{2} - \frac{a_c \Delta_0}{b} - i \left( \frac{a_s \Delta_0}{b} - \frac{\Delta_s}{2} \right) \right] \pm \frac{e^{-i(2a_0-b)z}}{2} \left[ \frac{\Delta_c}{2} - \frac{a_c \Delta_0}{b} + i \left( \frac{a_s \Delta_0}{b} - \frac{\Delta_s}{2} \right) \right] , \end{split}$$
(15)  
 &\varepsilon\_{xy,yx} = \pm \left\{ -i\Delta\_0 \left( e^{i2a\_0z} + e^{-i2a\_0z} \right) + \frac{e^{i(2a\_0+b)z}}{2} \left[ -\frac{a\_s \Delta\_0}{b} - i \left( \frac{a\_c \Delta\_0}{b} + \frac{\Delta\_c}{2} + \frac{\Delta\_s}{2} \right) \right] + \\ &+ \frac{e^{-i(2a\_0+b)z}}{2} \left[ -\frac{a\_s \Delta\_0}{b} + i \left( \frac{a\_c \Delta\_0}{b} + \frac{\Delta\_c}{2} + \frac{\Delta\_s}{2} \right) \right] + \frac{e^{-i(2a\_0-b)z}}{2} \left[ -\frac{a\_s \Delta\_0}{b} - i \left( \frac{a\_c \Delta\_0}{b} - \frac{\Delta\_c}{2} + \frac{\Delta\_s}{2} \right) \right] + \\ &+ i \left( \frac{a\_c \Delta\_0}{b} - \frac{\Delta\_c}{2} + \frac{\Delta\_s}{2} \right) \right] + \frac{e^{-i(2a\_0-b)z}}{2} \left[ -\frac{a\_s \Delta\_0}{b} - i \left( \frac{a\_c \Delta\_0}{b} - \frac{\Delta\_c}{2} + \frac{\Delta\_s}{2} \right) \right] , \end{split}

где  $\varepsilon_{c,s}^{m} = (\varepsilon_{1c,s} + \varepsilon_{2c,s})/2$ ,  $\Delta_{0} = (\varepsilon_{10} - \varepsilon_{20})/2$ ,  $\Delta_{c,s} = (\varepsilon_{1c,s} - \varepsilon_{2c,s})/2$ . Таким образом, в линейном приближении в среде возбуждаются моды с волновыми векторами  $\pm 2a_{0}, \pm b, \pm (2a_{0} \pm b)$  и с амплитудами, пропорциональными  $(\varepsilon_{c}^{m} \mp i\varepsilon_{s}^{m})/2$ ,  $\Delta_{0}/2\varepsilon_{m}^{0}$  и  $1/2[\pm(a_{c}\Delta_{0}/b\pm\Delta_{c}/2)\mp i(a_{s}\Delta_{0}/b\pm\Delta_{s}/2)]$ , соответственно. Согласно [21], дифракционное отражение происходит при выполнении условия Брэгга, имеющего вид  $k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{m}^{0}} = g/2$ , где g – соответствующий вектор обратной решетки. Из условия  $g = 2a_{0}$ 

определяется длина волны дифракционного отражения, обусловленного дифракцией света на спиральности среды ( $\lambda_0 = \sigma_0 \sqrt{\varepsilon_m^0}$ ). Условия  $g = \pm 2b$ и  $g = \pm (2a_0 \pm b)$  определяют три другие длины волны, определяемые выражениями (8) и (7), соответственно. Известно также (см., например, [21]), что ширины соответствующих областей дифракционного отражения и интенсивность дифракционного отражения в этих областях пропорциональны амплитудам ( $\varepsilon_c^m \mp i\varepsilon_s^m$ )/2,  $\Delta_0/2\varepsilon_m^0$  и  $1/2[\pm(a_c\Delta_0/b\pm\Delta_c/2)\mp i(a_s\Delta_0/b\pm\Delta_s/2)]$ , соответственно.

Знак же дифрагирующей круговой поляризации опрезнаками  $\Delta_0$ И ао для моды  $g = 2a_0$ , знаками деляется  $-a_s\Delta_0/b\pm i(a_c\Delta_0/b+\Delta_c/2+\Delta_s/2)$  и  $(2a_0+b)$  для моды  $g=\pm(2a_0+b)$ , и знаками  $-a_s\Delta_0/b\pm i(a_c\Delta_0/b-\Delta_c/2+\Delta_s/2)$  и  $(2a_0-b)$  для моды  $g = \pm (2a_0 - b)$ . В частности, из (15) видно, что при  $2a_0 - b > 0$  знак дифрагирующей круговой поляризации соответствующей моды совпадает со знаком круговой поляризации для моды, определяемой спиральностью среды. При  $2a_0 - b < 0$  знак дифрагирующей круговой поляризации соответствующей моды меняет знак. При  $\Lambda \sim \sigma_0$  знак  $2a_0 - b$  совпадает со знаком  $2a_0$ , а при  $\Lambda << \sigma_0$  величина  $2a_0 - b$  отрицательна. Этим и объясняется тот факт, что при л<< σ₀ на длине волны λ<sub>1</sub> =0.2018 мкм дифракционное отражение претерпевает свет с обратной круговой поляризацией (в отличие от случая дифракции света в области дифракционного отражения нулевого порядка).

Отметим, что, как показывают вычисления, при данных параметрах задачи в этом случае (т.е. при  $\Lambda < < \sigma_0$ ) дифракционное отражение на длине волны  $\lambda_3$ , соответствующей области дифракционного отражения, обусловленной слоистостью, также выражено слабо. С увеличением глубин модуляций дифракционное отражение на длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  происходит сильнее, и, кроме того, наблюдается сильное дифракционное отражение также на волны  $\lambda_3$ . На рис.26 представлены зависимости поворота плоскости поляризации  $\psi$  и эллиптичности поляризации e от длины волны  $\lambda$ . Отметим еще одну особенность: на длине волны  $\lambda_3$ дифракционное отражение претерпевает свет обеих круговых поляризаций. И это естественно, так как эта область дифракционного отражения обусловлена только слоистостью среды.



Рис.2. Зависимость коэффициента отражения R (а), поворота плоскости поляризации  $\psi$  (штриховая кривая) и эллиптичности поляризации e (сплошная кривая) (б) от длины волны  $\lambda$ .  $\Lambda$ =0.05 мкм. а) Падающая волна имеет левую круговую поляризацию (сплошная кривая), правую круговую поляризацию (штриховая кривая). Остальные параметры и обозначения те же, что и на рис.1.

Глубины модуляции  $a_{c,t}$  (а также  $\varepsilon_{1s}$  и  $\varepsilon_{2s}$ ) изменяются со временем. Естественно, что будет меняться также интенсивность отраженного (прошедшего) света. Следовательно, такой слой можно использовать для модуляции света. Можно показать, что с изменением  $a_{c,s}(t)$  изменяются также эллиптичность прошедшей волны, ее поворот плоскости поляризации и т.д., т.е. будут модулированными и другие параметры света.

3.  $\Lambda >> \sigma_{\sigma}$  На рис.3 показана зависимость коэффициента отражения R от длины волны  $\lambda$ . Падающая волна имеет левую круговую поляризацию (а) и правую круговую поляризацию (б). Спираль – левая. Как видно из рисунков, в этом случае появляется множество областей дифракционного отражения. Эти особенности также легко понять, если иметь в виду, что величины  $a_{c,s}/b$  в этом случае существенно большие, а, как уже отмечалось, амплитуды мод с волновыми векторами  $\pm (2a_0 \pm b)$  пропорциональны  $1/2[\pm (a_c\Delta_0/b\pm\Delta_c/2)\mp i(a_s\Delta_0/b\pm\Delta_s/2)]$ . Поэтому возбуждаются моды также высшего порядка с длинами волн (10), с  $n = \pm 2$ ,  $\pm 3$ ,... и т.д. Естественно, в этом случае для количественного описания дифракционных явлений неприменима как теория возмущений, так и двухволновая теория дифракции, однако, как и в других случаях, формулы (10)-(11) практически точно определяют спектральное местоположение новых областей дифракционного отражения.





Изменением длины гиперзвуковой волны и глубины модуляции можно изменить как ширину этих областей, так и спектральное расстояние между ними. Следовательно, такие системы можно использовать как управляемые узкополосные поляризационные фильтры и зеркала.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Л.М.Блинов**. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., Наука, 1978.
- 2. P.G. De Gennes. Sol. State Comm., 6, 163 (1968).
- 3. R.Meyer. Appl. Phys. Lett., 14, 208 (1969).
- 4. S.C.Chou, L.Cheung and R.B.Meyer. Sol. State Comm., 11, 977 (1972).
- 5. R.Dreher. Sol. State Comm., 12, 519 (1973).
- 6. S.Shtrikman and M.Tur. JOSA, 64, 1178 (1974).
- 7. В.А.Беляков, В.Е. Дмитриенко. ФТТ, 17, 491 (1975).
- В.А.Беляков, А.С.Сонин. Оптика холестерических жидких кристаллов. М., Наука, 1982.
- 9. S.Mazkedian, S.Melone, and F.Rustichelli. J. Phys. (Paris), Suppl. C1, 283 (1975).
- 10. С.М.Осадчий. Кристаллография, 29, 976 (1984).
- 11. Д.Г.Хоштария, С.М.Осадчий, Г.С.Чилая. Кристаллография, 30, 755 (1985).
- 12. Б.Я.Зельдович, Н.В.Табирян. ЖЭТФ, 82, 167 (1982).
- 13. D.J.Broer, J.Lub, and G.N.Mol. Nature, 378, 467 (1995).
- 14. A.Boudet, C.Binet, M.Mitov, C.Bourgerette, and E.Boucher. Eur. Phys. J., E, 2, 247 (2000).
- 15. K.A.Suresh, P.B.S.Kumar, and G.S.Ranganath. Liq. Cryst., 11, 73 (1992).
- D.Lavrentovich, S.V.Shiyanovskii, and D.Voloschenko. Proc. SPIE, 3787, 149 (1999).
- 17. K.A.Suresh, Yuvaraj Sah, P.B.S.Kumar, and G.S.Ranganath. Phys. Rev. Lett., 72, 2863 (1994).
- D.Subacius, S.V.Shiyanovskii, Ph. Bos, and O.D.Lavrentovich. Appl. Phys. Lett, 71, 3323 (1997).
- P.G. de Gennes. J. Prost. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford, UK, 1993.
- 20. А.А.Геворгян, О.С.Ерицян. Изв. АН Арм.ССР, Физика, 19, 135 (1984).
- 21. А.Ярив, П.Юх. Оптические волны в кристаллах. М., Мир. 1987.
- 22. А.А.Геворгян, К.В.Папоян, О.В.Пикичян. Опт. и спектр., 88, 586 (2000).
- 23. А.А.Геворгян. Опт. и спектр., 89, 685 (2000).
- 24. S.Mazkedian, S.Melone, F.Rustichelli. J. Phys. (France), 37, 731 (1976).

# OPTICAL PROPERTIES OF HELICAL PERIODIC MEDIA IN THE PRESENCE OF HYPERSONIC WAVES

### A.H. GEVORGYAN

The reflection and transmission of light through a cholesteric liquid crystal layer being in longitudinal hypersonic wave field is considered. The case of a periodic medium is studied in the perturbation theory approximation. It is shown that diffraction reflection regions appear having different nature: the diffraction reflection regions (DRRs) which are due to the helical structure of medium, the DRRs due to the stratified structure of the medium, and also the DRRs which are caused by both the helical structure and stratified structure of the medium. The results of comparison with the exact numerical solution of the problem are presented. The features of polarization characteristics of these systems are studied. УДК 541.14

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ТЮ, И SrTiO<sub>3</sub>

# А.Г. САРКИСЯН, ДЖ.А. ТЕРНЕР\*, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН, В.М. АРАКЕЛЯН, Е.Г. ЗАРГАРЯН, К.Г. БЕГОЯН

### Ереванский государственный университет

\*Национальная лаборатория по возобновляемым источникам энергии, США

### (Поступила в редакцию 4 февраля 2003 г.)

Исследованы спектральные зависимости фототока керамических фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub>, модифицированных путем частичного восстановления, легирования или фторирования. Рассчитано спектральное распределение квантового выхода и исследован характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения. Установлено наличие в исследованных полупроводниковых фотоэлектродах двух прямых и двух непрямых оптических переходов. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие прямым и непрямым оптическим переходам.

Уже несколько десятилетий ученые занимаются проблемой получения водорода фотоэлектрохимическим методом, который основан на реакции разложения воды на молекулярные водород и кислород под действием солнечного излучения. В качестве катализаторов этого процесса, способных эффективно поглощать кванты солнечного излучения, используются обладающие фотокаталитической активностью полупроводниковые окислы [1-5]. Эффективность действия фотокатализатора определяется в основном его областью спектральной фоточувствительности и квантовым выходом. Область спектральной фоточувствительности электрода определяется шириной запрещенной зоны полупроводникового окисла. Квантовый выход зависит от кристаллической структуры образца, его поверхностных и объемных свойств.

Наиболее обнадеживающие результаты получены на фотоэлектродах из двуокиси титана TiO<sub>2</sub> (рутил) и титаната стронция SrTiO<sub>3</sub>. Перспективы использования этих фотоэлектродов в качестве катализаторов процесса фотоэлектролиза воды обусловлены их стабильностью в водных растворах электролитов и высоким квантовым выходом. Фотоэлектроды на основе SrTiO<sub>3</sub> имеют также достаточно отрицательную величину потенциала плоской зоны для использования их в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке без приложения дополнительной энергии от внешнего источника.

Полупроводниковые окислы TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub> имеют запрещенную зону ~3-3.2 эВ. Следствием такой широкой запрещенной зоны является чувствительность этих фотоэлектродов только в ультрафиолетовой области солнечного спектра, что является главным ограничивающим их эффективность фактором. Поэтому основное направление исследований фотоэлектродов на основе TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub> связано с исследованием возможностей улучшения их спектральных характеристик.

Провеленные исследования показывают, что область спектральной фоточувствительности широкозонных фотоэлектродов можно изменять, модифицируя их путем изменения примесно-дефектного состава. Ряд работ [6-10] посвящен исследованию возможности расширения спектра фоточувствительности фотоэлектродов SrTiO3 путем легирования разными электроактивными примесями, замещающими катион, или путем изменения степени дефектности анионной подрешетки. Например, авторы [8] наблюдали фототок при освещении видимым светом фотоэлектродов SrTiO<sub>3</sub>, легированных Ru, V, Cr, Co. В работах [6,7] показано. что при введении в SrTiO<sub>3</sub> 0.3 ат.% La образуется примесная зона, область фоточувствительности значительно расширяется, длинноволновый край поглощения смещается в сторону больших длин волн. Исследовано также влияние фторирования на структуру и свойства поликристаллического SrTiO<sub>3</sub> [11,12]. Проведенные нами ранее исследования [13-15] показали, что введение в TiO<sub>2</sub> акцепторных примесей (Cr, Mn) приводит к появлению фоточувствительности в длинноволновой области. При одновременном легировании донорной (Nb) и акцепторной (V) примесями наблюдается длинноволновая фоточувствительность, превышающая фоточувствительность, обусловленную основными переходами. Продолжение систематических исследований спектральных характеристик полупроводниковых окислов TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub> в зависимости от примесно-дефектного состава и установление корреляции между фотоактивностью и объемными и поверхностными свойствами полупроводников может способствовать повышению эффективности этих фотокатализаторов. В настоящей работе приведены результаты исследований спектральных зависимостей фототока и квантового выхода модифицированных фотоэлектродов на основе TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub>.

Исследуемые полупроводниковые фазы на основе  $TiO_2$  и  $SrTiO_3$ были получены путем их частичного восстановления в среде инертного газа (гелий). Восстановление  $TiO_2$  проводилось при температурах 1100<sup>°</sup>C (2 и 3 часа) и 1200<sup>°</sup>C (2 часа), а термообработка  $SrTiO_3$  проводилась при температуре 1300<sup>°</sup>C (3 часа). Методом твердофазной реакции были получены легированные образцы  $TiO_2$ , содержащие 1 ат.% Nb, и образцы  $SrTiO_3$ , содержащие 0.1 и 0.3 ат.% La и 1 ат.% Y. Синтез проводился в шахтной вакуумной электропечи сопротивления СШВ–1-2,5. Спрессованные брикеты из перемешанных в соответствующих количествах исходных порошков  $SrTiO_3$ ,  $La_2O_3$  и  $Y_2O_3$  предварительно спекались на воздухе при температуре  $1300^{\circ}C$  (5 часов), а затем подвергались термообработке в среде инертного газа при  $1400^{\circ}C$  (2 часа). Аналогичным образом спрессованные брикеты из перемешанных в определенных количествах порошков  $TiO_2$  и  $Nb_2O_5$  спекались в среде инертного газа при температуре  $1300^{\circ}C$  (3 часа).

Были синтезированы также образцы фторированного SrTiO<sub>3</sub>. Спрессованные брикеты из перемешанных в соответствующих соотношениях исходных компонент SrTiO<sub>3</sub> SrF<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> подвергались термообработке при температуре  $1300^{\circ}$ C в течение 3 часов. Таким образом получены образцы SrTiO<sub>3-х</sub>, содержащие 0.5 и 5 ат. % F. Отметим, что фторирование SrTiO<sub>3</sub> проводилось с целью исследования возможности расширения области фоточувствительности путем сужения запрещенной зоны при замещении кислорода в анионной подрешетке галогеном. Это предположение основано на том, что поскольку 2р-уровни фтора расположены выше, чем 2р-уровни кислорода, то частичное замещение кислорода фтором в окисле может привести к смещению потолка валентной зоны в сторону зоны проводимости.

Гомогенность синтезированных образцов контролировалась методом рентгенофазового анализа. Рентгенографические измерения проводились в режиме  $\theta - 2\theta$  по симметричной схеме Брэгга-Брентано с использованием дифрактометра ДРОН-2. Для исключения инструментальных аберраций были сняты дифрактограммы от эталонного образца.

Из синтезированных составов изготавливались фотоэлектроды. Для этого синтезированные брикеты нарезались на пластины толщиной ~1 мм и площадью ~1 см<sup>2</sup>. Омические контакты создавались вакуумным напылением меди. К контакту припаивался вывод, который покрывался электроизолирующим клеем.

Изготовленные фотоэлектроды исследовались в фотоэлектрохимической ячейке. Измерения спектральных зависимостей фототока проводились в гомогенной фотоэлектрохимической ячейке, наполненной электролитом 1М КОН, с платиновым противоэлектродом при внешнем смещении +1.0 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 150 Вт.

Результаты рентгенофазового анализа составов из области гомогенности TiO<sub>2</sub>, полученных путем восстановления при различных температурах в среде инертного газа, показали, что они гомогенны и сохраняют структуру исходного рутила. Некоторое уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов с увеличением температуры восстановления говорит о постепенном разупорядочении кристаллической решетки при повышении температуры синтеза. Образцы TiO<sub>2</sub>, содержащие Nb, также гомогенны и имеют структуру рутила, т. е. в условиях данного синтеза имеет место полное растворение легирующей примеси и образование твердого раствора замещения.

Рентгенофазовый анализ синтезированных на основе SrTiO<sub>2</sub> образцов показал, что и восстановленные, и легированные, и фторированные составы гомогенны, выпадания второй фазы не наблюдается, структура исходного титаната стронция сохраняется. Методом интерполяции определены средние значения постоянной решетки синтезированных образцов. Частичное восстановление SrTiO<sub>3</sub> приводит к уменьшению параметра решетки до a = 3.9055 Å (параметр исходного SrTiO<sub>3</sub> a = 3.9060 Å). Некоторое уменьшение параметра решетки связано с появлением кислородных вакансий в анионной подрешетке SrTiO<sub>3</sub> при его частичном восстановлении. При малых концентрациях фтора, как и при восстановлении, параметр решетки уменьшается. Вероятно, атомы фтора при таких концентрациях полностью замещают атомы кислорода или заполняют вакансии в анионной подрешетке. При большом уровне фторирования имеет место заметное увеличение параметра решетки. Для образцов SrTiO<sub>3</sub>, содержащих 5 ат. % F, а =3.9105 Å. Это увеличение параметра решетки обусловлено, вероятно, внедрением атомов фтора в междоузлия решетки титаната стронция.

Стехиометрические TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub> являются диэлектриком с удельным сопротивлением при комнатной температуре  $\rho \sim 10^{13}$  Ом-см. Термообработка этих окислов в инертной среде приводит к возникновению кислородных вакансий, в результате чего часть ионов четырехвалентного титана переходит в трехвалентное состояние, создающее в запрещенной зоне донорные центры:

$$\mathrm{Sr}^{+2}\mathrm{Ti}^{+4}\mathrm{O}_{3}^{-2} \to \mathrm{Sr}^{+2}\mathrm{Ti}_{1-2x}^{+4}\mathrm{Ti}_{2x}^{+3}\mathrm{O}_{3-x}^{-2}$$
, (1)

$$Ti^{+4}O_2^{-2} - xO^{-2} \to Ti^{+4}_{1-2x}Ti^{+3}_{2x}O_{2-x}^{-2}$$
 (2)

В решетке TiO<sub>2</sub> при отклонении от стехиометрии появляются не только кислородные вакансии, но и междоузельные атомы титана, а также комбинации этих двух образований. Эти дефекты создают донорные уровни с разной энергией активации.

Аналогичное изменение валентности ионов титана имеет место при введении в SrTiO<sub>3</sub> ионов трехвалентного лантана и иттрия, радиус которых близок к радиусу ионов стронция, а валентность выше:

$$\operatorname{Sr}^{+2}\operatorname{Ti}^{+4}\operatorname{O}_{3}^{-2} + xLa^{+3} \to \operatorname{Sr}_{l-x}^{+2}La_{x}^{+3}\operatorname{Ti}_{l-x}^{+4}\operatorname{Ti}_{x}^{+3}\operatorname{O}_{3}^{-2},$$
 (3)

а также при легировании TiO<sub>2</sub> ионами пятивалентного ниобия:

$$Ti^{+4}O_2^{-2} + xNb^{+5} \rightarrow Ti_{1-2x}^{+4}Ti_x^{+3}Nb_x^{+5}O_2^{-2}$$
. (4)

Таким образом, и при восстановлении, и при легировании TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub> образуются п-типа полупроводниковые фазы, свойства которых объясняются с точки зрения управления валентностью. Удельное сопротивление этих образцов при комнатной температуре  $\rho \sim 10$  Ом-см. Измерения электропроводности легированных составов проводились как непосредственно после синтеза (источниками зонных электронов являются кислородные вакансии и примесные атомы), так и после окислительного отжига на воздухе (источником зонных электронов являются только примесные атомы). Незначительное уменьшение электропроводности после окислительного отжига свидетельствует о том, что электропроводность легированных образцов обеспечивается только примесными уровнями.

При фторировании SrTiO<sub>3</sub> происходит замещение кислорода в анионной подрешетке галогеном. Электропроводность составов SrTiO<sub>3-x</sub> <F> обусловлена центрами, созданными однозарядным фтором, а также возникающими в процессе синтеза кислородными вакансиями. Удельное сопротивление фторированных образцов SrTiO<sub>3</sub>, измеренное при комнатной температуре непосредственно после синтеза, составляло  $\rho \sim 10^2$  Ом·см и  $\rho \sim 5$  Ом·см для составов, содержащих 0.5 и 5 ат.% F, соответственно. После окислительного отжига на воздухе при температуре 600<sup>6</sup>С в течение 2 часов имело место резкое увеличение удельного сопротивления образцов (до  $\rho \sim 10^9$  Ом·см), что, вероятно, обусловлено устранением кислородных вакансий. Можно заключить, что основной вклад в электропроводность фторированных SrTiO<sub>3</sub> полупроводниковых фаз дают кислородные вакансии.

Исследовано влияние режимов синтеза, а также легирующих примесей на спектральные характеристики модифицированных фотоэлектродов на основе TiO2 и SrTiO3. На рис.1 приведены спектральные зависимости фототока для частично восстановленных фотоэлектродов ТіО<sub>2-х</sub> и SrTiO<sub>3-х</sub>. Для удобства сравнения максимумы фототоков приведены к единице. Фотокаталитическая активность исследуемых фотоэлектродов ограничена длинами волн λ ≤ 430 нм. Область спектральной фоточувствительности восстановленных TiO2-х фотоэлектродов несколько шире области спектральной фоточувствительности восстановленных SrTiO<sub>3-х</sub> фотоэлектродов и смещена в сторону длинных волн. Максимальная величина фототока наблюдается на длинах волн  $\lambda$  ≅ 350 нм (~ 3.53 эВ) и  $\lambda \cong 323$  нм (~ 3.84 эВ) соответственно для фотоэлектродов TiO<sub>2-</sub> х и SrTiO<sub>3-х</sub>. Для частично восстановленных фотоэлектродов TiO<sub>2-х</sub> увеличение температуры и времени термообработки существенно не изменяет хода спектральной зависимости фототока (рис.2), хотя и величина фототока несколько уменьшается. Это связано, возможно, с некоторым

нарушением упорядоченности кристаллической решетки, о чем, как отмечалось выше, свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Легирование фотоэлектродов TiO<sub>2</sub> ниобием несколько сужает их область спектральной фоточувствительности ( $\lambda \cong 300 \div 380$  нм по сравнению с  $\lambda \cong 300 \div 420$  нм для частично восстановленных образцов), однако положение максимума фототока смещается в сторону длинных волн и соответствует длине волны  $\lambda \cong 373$  нм (~ 3.32 эВ).



Рис.1. Спектральные зависимости фототока частично восстановленных фотоэлектродов.





Результаты исследований спектральных характеристик изготовленных на основе  $SrTiO_3$  легированных и фторированных фотоэлектродов приведены на рис.3. Для всех исследованных электродов на основе  $SrTiO_3$  спектральная фоточувствительность охватывает область энергий от 3.2 эВ до 4.1 эВ. Однако положение максимума фототока зависит от типа и концентрации легиранта. При малых концентрациях введенных примесей La и F имеет место смещение максимума фоточувствительности в сторону длинных волн.



Рис.3. Спектральные характеристики фотоэлектродов  $SrTiO_3$ , частично восстановленных (1), легированных 0.5 ат.% F (2), 5 ат.% F (3), 0.1 ат.% La (4), 0.3 ат.% La (5) и 1 ат.% Y (6).

С помощью проведенных фотоэлектрохимических измерений спектральных зависимостей фототока рассчитано спектральное распределение квантового выхода и исследован характер межзонных фотопереходов в полупроводнике вблизи края полосы фундаментального поглощения. По определению, квантовый выход – это отношение числа перенесенных в электрической цепи электронов к числу поглощенных полупроводником фотонов:

$$\eta = \frac{I_{\Phi}}{q\Phi_0} , \qquad (5)$$

где  $I_{\phi}$  – фототок в цепи,  $\Phi_0$  – плотность светового потока, поглощенного полупроводником, q – элементарный заряд. Используя модель Гартнера [1,2] для описания физических процессов на границе раздела полупроводник–электролит, абсолютная величина фототока определяется как

$$I_{\Phi} = q\Phi_0 \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right] , \qquad (6)$$

где W – ширина области пространственного заряда в полупроводнике,  $L_p$  – диффузионная длина неосновных носителей заряда,  $\alpha$  – коэффициент оптического поглощения полупроводника. Используя (5), квантовый выход определяется как

$$\eta = 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} . \tag{7}$$

При выполнении условий  $\alpha W, \alpha L_p << 1$ , обычно имеющих место для исследуемых полупроводниковых фотоэлектродов, получаем

$$\eta \approx \alpha \left( W + L_p \right) \,. \tag{8}$$

Вблизи края фундаментального поглощения, как известно, коэффициент оптического поглощения имеет зависимость

$$\alpha = A \frac{\left(h\nu - E_g\right)^{n/2}}{h\nu} , \qquad (9)$$

где A – постоянная, не зависящая от энергии падающих фотонов,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника. Показатель n определяется типом переходов: он равен 1 для прямых и равен 4 для непрямых оптических переходов.

Подставляя (9) в (8), получаем

$$\eta \approx A \left( W + L_p \right) \frac{\left( h \nu - E_g \right)^{n/2}}{h \nu} , \qquad (10)$$

откуда

$$(\eta h \nu)^{2/n} = A^{2/n} \left( W + L_p \right)^{2/n} \left( h \nu - E_g \right) \,. \tag{11}$$

Прямая  $(\eta h v)^{2/n} = f(E)$  позволяет определить тип и ширину оптического перехода.

На рис.4 приведены результаты такого анализа, проведенного для фотоэлектродов из восстановленных фаз  $TiO_{2-x}$  и  $SrTiO_{3-x}$ . Установлено, что основной вклад в фототок дают два непрямых и два прямых оптических перехода. Значения энергий фотонов, соответствующих этим переходам, приведены в таблице. Здесь же собраны результаты аналогичных расчетов, проведенных для легированных и фторированных фотоэлектродов. Отметим, что положение максимума квантового выхода не совпадает с положением максимума фототока. Для всех исследованных фотоэлектродов максимум квантового выхода смещен по сравнению с максимумом фототока на ~ 0.15 эВ в сторону фотонов с большей энергией.


Рис.4. Спектральное распределение квантового выхода частично восстановленных фотоэлектродов (а). Расчет ширины прямых (б) и непрямых (в) оптических переходов.

Табл.1.

Состав электрода	Ширина прямых оптических переходов, эВ		Ширина непрямых оптических переходов, эВ		Максимум квантового выхода, эВ
ТіО <sub>2-х</sub> (1100°С, 2 часа)	3.02	3.1	1.98	2.92	3.68
ТіО <sub>2-х</sub> (1100°С, 3 часа)	2.91	3.0	1.87	2.92	3.67
ТіО <sub>2-х</sub> (1200°С, 2 часа)	2.94	3.07	1.76	2.88	3.63
TiO <sub>2</sub> +1 at.%Nb	3.198	3.059		3.059	3.44
SrTiO <sub>3-x</sub>	3.360	3.664	3.2	3.298	3,94
SrTiO <sub>3</sub> +0.1 at.%La	3.307	-	3.157	-	3,82
SrTiO <sub>3</sub> +0.3 ат. %La	3.326	3.571	3.043	3.198	3,84
SrTiO <sub>3</sub> +1 ат. % Ү	3.22	-	3.102	_	3,46
SrTiO <sub>3</sub> +0.5 at. %F	3.224	3.345		3.188	3,84
SrTiO <sub>3</sub> + 5 ат. % F	3.349	3.626	3.127	3.199	3,94

Таким образом, проведены исследования влияния примесно-дефектного состава на спектральные характеристики модифицированных фотоэлектродов на основе полупроводниковых окислов TiO<sub>2</sub> и SrTiO<sub>3</sub>. Установлено, что фототок в исследованных фотоэлектродах обусловлен двумя прямыми и двумя непрямыми оптическими переходами, что связано со сложной зонной структурой полупроводниковых окислов. Рассчитаны пороговые значения энергий фотонов, соответствующие прямым и непрямым оптическим переходам. Для фотоэлектродов SrTiO<sub>3</sub> при низком уровне фторирования и при легировании La и Y имеет место смещение положения максимума квантового выхода в сторону длинных волн.

Работа выполнена в рамках гранта МНТЦ А-322.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ю.В.Плесков. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. М., Химия, 1990.
- М.Гретцель. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа. М., Мир, 1986.
- 3. H.Gerischer. Electrochimica Acta, 35, 1677 (1990).
- 4. В.М.Арутюнян. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Н., Наука, 1991.
- 5. V.M.Aroutiounian. Energex 2000: Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Energy Forum, Las Vegas, p.318, 2000.
- 6. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, В.В.Меликян, Э.В.Путнынь. Электрохимия, 22, 511 (1986).
- 7. B.Odekirk, J.S.Blakemore. J. Electrochem. Soc., 130, 321 (1983).
- 8. M. Matsumura, M. Hiramoto, H. Tsubomura. J. Electrochem. Soc., 130, 326 (1983).
- .9. P.H.M.Korte, L.G.J.Haart, R.U.E.Lam, G.Blasse. Solid State Commun., 38, 213 (1981).
- 10. A.Mackor, G.Blasse. Chem. Phys. Lett., 77, 6 (1981).
- Е.Г.Заргарян, А.П.Айвазян, А.Г.Саркисян, В.С.Арутюнян, В.М.Аракелян, К.Г.Бегоян. Материалы III нац. конф. «Полупроводниковая микроэлектроника», Ереван, 2001, с.215.
- 12. Е.Г.Заргарян, В.С.Арутюнян, А.Г.Саркисян, А.П.Айвазян, К.Г.Бегоян. Изв. НАН Армении, Физика, 37, 44 (2002).
- 13. В.М.Арутюнян, А.Г.Саркисян, Ж.Р.Паносян, В.М.Аракелян, А.О.Аракелян, Г.Э. Шахназарян. Электрохимия, 17, 1471 (1981).
- 14. А.Г.Саркисян, В.М.Арутюнян, Г.М.Степанян, А.А.Погосян, Э.А.Хачатурян. Электрохимия, 21, 261 (1985).
- 15. А.Г.Саркисян. Изв. НАН Армении, Физика, 30, 217 (1995).

### TiO<sub>2</sub> ԵՎ SrTiO<sub>3</sub> ՀኮՄԱՆ ՎՐԱ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՖՈՏՈԷԼԵԿՏՐՈԴՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

### Ա.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ջ.Ա. ԹԵՐՆԵՐ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱՋԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ե.Գ. ՋԱՐԳԱՐՅԱՆ, Կ.Հ. ԲԵԳՈՅԱՆ

Հետազոտված են կիսահաղորդչային TiO<sub>2</sub> և SrTiO<sub>3</sub> օքսիդների հիման վրա պատրաստված կերամիկական ֆոտոէլեկտրոդների ֆոտոհոսանքի սպեկտրալ կախվածությունները։ Հաշվարկված է քվանտային ելքի սպեկտրալ բաշխումը և հետազոտված է միջգոտիական ֆոտոանցումների բնույթը կիսահաղորդչային ֆոտոէլեկտրոդների կլանման եզրի մոտ։ Յույց է տրված, որ ֆոտոհոսանքը հետազոտված ֆոտոէլեկտրոդներում պայմանավորված է երկու ուղիղ և երկու թեք անցումների առկայությամբ։

## SPECTRAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED PHOTOELECTRODES MADE OF TiO<sub>2</sub> AND SrTiO<sub>3</sub>

#### A.G. SARKISYAN, J.A. TURNER, G.E. SHAHNAZARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, V.M. ARAKELYAN, Y.G. ZARGARYAN, K.H. BEGOYAN

Spectral characteristics of the photocurrent of ceramic  $TiO_2$  and  $SrTiO_3$  photoelectrodes modified by partial reduction, doping or fluorination are investigated. The spectral distribution of the quantum yield of investigated photoelectrodes is calculated. The character of the interband optical transitions near the edge of the fundamental absorption of the semiconductor photoelectrode is investigated. It is shown that the photocurrent is stipulated by two direct and two indirect optical transitions in the photoelectrodes. The threshold photon energies corresponding to these transitions are calculated. Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.173-177 (2003)

### УДК 621.382

# ВЛИЯНИЕ НЕКВАНТУЮЩЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕДЕНИЕ 1/ƒ ШУМА В НЕВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### Г.В. АСРИЯН, Ф.В. ГАСПАРЯН, С.В. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 6 февраля 2002 г.)

Теоретически рассмотрено влияние внешнего неквантующего магнитного поля на уровень низкочастотного 1/f шума в невырожденном полупроводнике п-типа. Получена квадратичная зависимость спектральной плотности холловского токового шума от внешнего магнитного поля. Показано, что магнитное поле не влияет на спектральную плотность продольного токового шума. Обоснована роль флуктуации подвижности в формировании низкочастотного 1/f шума.

### 1. Введение

Магнитные эффекты, влияющие на поведение 1/f шума, могут служить важным фактором для определения доминирующего механизма низкочастотных флуктуаций в полупроводниках. Последние могут быть обусловлены как флуктуацией подвижности [1], так и флуктуацией числа свободных носителей [2]. Оба механизма имеют взаимно опровергающие экспериментальные подтверждения. В частности, в работе [1] экспериментально получена квадратичная зависимость спектральной плотности (СП) холловского напряжения от напряженности внешнего магнитного поля.

В настоящей работе представлены результаты теоретического рассмотрения влияния случайных флуктуаций фононной системы на систему электронов зоны проводимости невырожденного полупроводника п-типа при наличии внешних постоянных электрического и магнитного полей. Для получения СП низкочастотных шумов использованы взаимосвязанные кинетические уравнения Больцмана ланжевеновского типа.

## 2. Теория

В работе [3] нами рассмотрены кинетические уравнения Больцмана для электронной и фононной систем при наличии внешнего электрического и магнитного полей. При отсутствии внешнего градиента температуры они соответственно имеют следующий вид1:

at

$$\frac{\partial f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k},\mathbf{r},t) - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mu_0 \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k},\mathbf{r},t) =$$

$$= J[f(\mathbf{k},\mathbf{r},t), g(\mathbf{q},\mathbf{r},t)],$$

$$\frac{\partial g(\mathbf{q},\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{q}} \nabla_{\mathbf{r}} g(\mathbf{q},\mathbf{r},t) = J[g(\mathbf{q},\mathbf{r},t)].$$
(2)

Здесь  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - \phi$ ункция распределения ( $\Phi P$ ) электронов,  $g(\mathbf{q}, \mathbf{r}, t) - \Phi P$ фононов,  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}$  - скорость электрона с волновым вектором **k** (є, - энергия электрона с волновым вектором k), Е и Н - напряженности приложенных к образцу электрического и магнитного полей,  $J[f(\mathbf{k},\mathbf{r},t),g(\mathbf{q},\mathbf{r},t)]$  – интеграл столкновения, зависящий от механизмов рассеяния электронов, r - радиус вектор, v, - скорость фононной моды с волновым вектором q (для акустических фононов, в частности,  $\mathbf{v}_{q} = v_{0}\mathbf{q}/q$ ,  $v_{0}$  - средняя скорость акустических фононов),  $\mathcal{J}[g(\mathbf{q},\mathbf{r},t)]$  интеграл столкновения, зависящий от механизмов рассеяния фононов. Представив ФР электронов в виде

$$f(\mathbf{k},\mathbf{r},t) = \bar{f}(\mathbf{k}) + \bar{f}(\mathbf{k},\mathbf{r},t), \ \bar{f}(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + f_1(\mathbf{k}), \ g(\mathbf{q},\mathbf{r},t) = g_0(q) + \tilde{g}(\mathbf{q},\mathbf{r},t), \ (3)$$

в [3] было показано, что из (1) и (2) для фурье-образов ФР электронов и фононов можно получить следующие соотношения:

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\eta(k, \omega)} \left\{ F(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0, \omega) - \frac{e}{\hbar} (\mathbf{E}_0 + \mu_0 \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}_0) \nabla_{\mathbf{k}} \frac{F(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{\eta(k, \omega)} \right\},$$

$$\widetilde{g}(\mathbf{q}, \mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{r}_1 \frac{G(\mathbf{q}, \mathbf{r}_1) \exp(i\mathbf{R}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}))}{\alpha(q, \omega) - i\mathbf{v}_{\mathbf{q}} \mathbf{R}}.$$
(4)

Здесь  $f_0(\mathbf{k}) - \Phi P \Phi$ ерми-Дирака,  $g_0(q) - \Phi P \Pi$ ланка,  $f_1(\mathbf{k})$  - неравновесная ФР электронов, обусловленная внешними возбуждениями (полями),  $f(\mathbf{k},\mathbf{r},t)$  и  $\tilde{g}(\mathbf{q},\mathbf{r},t)$  – флуктуирующие составляющие ФР электронов и фононов, соответственно,

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0, \omega) = \frac{4m_e^*}{\hbar^2 (2\pi)^6} \int d\mathbf{q} W_0(q) \widetilde{g}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \omega) \times \langle \mathbf{q} \mathbf{Q}(\mathbf{k}, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0) \rangle \{ \delta(q^2 + 2\mathbf{k}\mathbf{q}) - \delta(q^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{q}) \} ,$$

Все уравнения представлены в системе СИ. Ввиду рассмотрения материалов, не выказывающих электромагнитных свойств, в (1) относительная магнитная постоянная µ берется равной единице.

$$\mathbf{Q}(\mathbf{k}, \mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0) = \tau_e(k) \frac{e\hbar}{m_e^*} \frac{\mathbf{E}_0 + \vartheta_0 (\mathbf{H}_0 \times \mathbf{E}_0) + \vartheta_0^2 \mathbf{H}_0 (\mathbf{H}_0 \mathbf{E}_0)}{1 + \vartheta_0^2 H_0^2} \cdot \frac{\partial f_0(k)}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}, \quad (6)$$

 $\eta(k,\omega) = i\omega + 1/\tau_e(k), \quad \alpha(q,\omega) = i\omega + 1/\tau_{ph}(q),$ 

$$W_0(q) = \frac{\pi \Xi^2}{\rho V v_0} q, \qquad \mathcal{P}_0 = \frac{e \tau_e(k) \mu_0}{m_e^*},$$

 $F(\mathbf{k},\mathbf{r})$  и  $G(\mathbf{q},\mathbf{r})$  – источники флуктуаций, возникающие при фурье-преобразовании (их спектры хорошо известны [4]),  $m_e^*$  – эффективная масса электронов зоны проводимости,  $\Xi$  – константа потенциала деформации,  $\rho$  и V – плотность и объем исследуемого полупроводника, соответственно,  $E_0$  и  $H_0$  – постоянные составляющие электрического и магнитного полей,  $\tau_e(k)$  – время релаксации электронов при рассеянии на акустических фононах,  $\tau_{ph}(q)$  – время релаксации акустических фононов при трехфононном рассеянии,  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака. Дальнейшие расчеты проведены при условии  $\hbar\Omega << k_BT$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\Omega = e\mu_0 H_0/m_e^*$  – циклотронная частота).

Ток проводимости через полупроводник определяется как

$$I = -\frac{2eS}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t),$$

где S – площадь поперечного сечения образца. СП токового шума определяется как  $S_i = \langle \tilde{I}(\omega) \tilde{I}^*(\omega) \rangle$ , где символ <...> указывает на усреднение по статистическому ансамблю,  $\tilde{I}(\omega)$  – фурье-образ флуктуации тока, "\*" указывает на комплексно-сопряженную величину. Разложим СП на две составные части по источникам F и G:  $S_i(\omega) = S_{iF}(\omega) + S_{iG}(\omega)$ . Как нами было показано ранее (см. ссылки в [3]), составляющая  $S_{iF}(\omega)$  описывает тепловой шум. Так как нас интересуют те флуктуации ФР электронов, которые обусловлены флуктуацией ФР фононов, ограничимся рассмотрением члена  $S_{iG}(\omega)$ .

Воспользовавшись вышеприведенным определением для тока, а также используя свойства *б*-функции Дирака, для *S*<sub>IG</sub>(*w*) получим:

$$S_{IG}(\omega) = \frac{(2\pi)^{12} A_{1}V}{2k_{B}T} \int d\mathbf{q} \frac{(qW_{0}(q))^{2} g_{0}(q)(1+g_{0}(q))}{\tau_{ph}(q)\alpha_{1}(q,\omega)\alpha_{1}^{*}(q,\omega)} \times \left| \sum_{q/2}^{\infty} \frac{m_{e}^{*}kf_{0}(k)\mathbf{q}\mathbf{Q}(\mathbf{k},\mathbf{E}_{0},\mathbf{H}_{0})}{e\hbar\eta(k,\omega)} \right|^{2},$$
(7)

где  $\alpha_1(q, \omega) = \alpha(q, \omega) - e \mathbf{v}_q \mathbf{E}_0 / k_B T$ ,  $A_1 = 2 \left( \frac{16eS}{V m_e^* (2\pi)^{14}} \right)^2$ .

Если записать формулу для флуктуаций плотности тока с учетом выражения (6), то можно показать, что при  $E_0 \perp H_0$  низкочастотный член, обусловленный первым слагаемым выражения (6), характеризует СП продольного токового шума и равен

$$S_{iG,1/f}^{x} = \frac{I^{2}}{Nf} \frac{1}{\pi^{3}\Gamma^{2}(2)} \frac{9n}{4k_{T}^{3}\Delta_{E}^{3}} \left\{ \frac{8}{17^{3}} \Delta_{E}^{17/4} - \frac{4(2\nu_{H})^{17}}{17} \ln \left[ \frac{k_{T}^{2}}{4\nu_{H}^{2}} \right] \right\} \cong$$

$$\cong \frac{I^{2}}{Nf} \frac{1}{2\pi^{3}\Gamma^{2}(2)} \frac{18n\Delta_{E}^{5/4}}{(17k_{T})^{3}}, \quad k_{T} = \frac{\sqrt{2m_{e}^{*}k_{B}T}}{\hbar}, \quad \Delta_{E} = \frac{eE_{0}\nu_{0}\tau_{ph}(k_{T})}{k_{B}T}.$$
(8)

Второе слагаемое в (7) (см. (6)) характеризует СП холловского токового шума и равно

$$S_{IG,1/f}^{Hall} = \frac{I^2}{Nf} \frac{1}{\pi^3 \Gamma^2(2)} \frac{9n \Delta_E^{3/4} \Delta_H^2}{7k_T^3}, \quad \Delta_H = \frac{eH_0 \mu_0 \tau_e(k_T)}{m_e^*}.$$
 (9)

Здесь f – частота,  $\Gamma(x)$  – гамма-функция, которая присутствует в (8) и (9) ввиду использования формулы усреднения времени релаксации электронов (в частности,  $\Gamma(2) = 1$ ).

## 3. Обсуждение реультатов

Выражения (8) и (9) по форме совпадают с эмпирической формулой Хуга (см. ссылки в [5]). Второе слагаемое в фигурных скобках выражения (8) при неквантующих магнитных полях пренебрежимо мало по сравнению с первым. Это указывает на то, что СП продольного токового шума практически не зависит от внешнего магнитного поля: первое слагаемое в этом выражении есть ничто иное, как СП токового шума при отсутствии внешнего магнитного поля (см., например, [5,6]).

Как и ожидалось, СП холловского токового шума (9) имеет квадратичную зависимость от внешнего магнитного поля. Такая зависимость наблюдалась экспериментально в образцах GaAs в [1]. Это указывает на приемлемость модели флуктуации подвижности [1], так как вышеприведенные расчеты основаны на решении взаимосвязанных кинетических уравнений Больцмана для электронов и фононов с учетом рассеяния электронов на акустических фононах в приближении времени релаксации. Как и в работах [3,5,6], 1/*f* компонента возникает из условия  $\Delta_E > 1$ , физическая трактовка которого приведена нами в [5].

Заметим, что данные расчеты можно также использовать при рассмотрении аналогичной задачи, но при наличии внутреннего встроенного поля.

Данная работа выполнена в рамках гранта МНТЦ А-322.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L.Ren, J.S.Liberis. Physica B, 40, 183 (1993).

2. J. H. Song, A. N. Birdas, et al. J. Appl. Phys., 64, 727 (1988).

- Ф.В.Гаспарян, Г.В.Асриян. Мат. Третьей Нац. конф. "Полупр. микроэл.", Севан, 10-12 сент. 2001. Изд. ЕГУ, Ереван, 2001, с.36.
- 4. K.M. van Vliet. J. Math. Phys., 12, N 9, part I,II, 1981,1998 (1971).
- S.V.Melkonyan, F.V.Gasparyan, V.M.Aroutiounian, and H.V.Asriyan. Int. J. Modern Phys. B, 12, 1245 (1998).
- F.V.Gasparyan, S.V.Melkonyan, V.M.Aroutiounian, and H.V.Asriyan. Modern Phys. Lett. B, 14, 751 (2000).

# ՉՔՎԱՆՏԱՅՆՈՂ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԴԱՇՏԻ ԱՉԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՉԱՅԼԱՍԵՐՎԱԾ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԻՉՆԵՐՈՒՄ ԱՌԱՋԱՅՈՂ 1/f ԱՂՄՈՒԿԻ ՎԱՐՔԱԳԾԻ ՎՐԱ

#### Հ.Վ. ԱՄՐԻՅԱՆ, Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ս.Վ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Տեսականորեն հետազոտված է *n*-տեսակի կիսահաղորդիչներում արտաքին չքվանտացնող մագնիսական դաշտի ազդեցութունը ցածրահաճախային 1/ƒաղմուկի վրա։ Հիմնավորված է շարժունակության ֆլուկտուացիայի դերը ցածրահաճախային 1/ƒ աղմուկի ձևավորման գործում։

# INFLUENCE OF A NON-QUANTIZING MAGNETIC FIELD ON THE BEHAVIOR OF THE LOW-FREQUENCY 1/f NOISE IN NON-DEGENERATE SEMICONDUCTORS

### H.V. ASRIYAN, F.V. GASPARYAN, S.V. MELKONYAN

The influence of a non-quantizing magnetic field on the behavior of low-frequency 1/f noise in *n*-type non-degenerate semiconductors is considered theoretically. It is shown that the spectral density of the current noise is proportional to  $H_0^2$ .

Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.178-181 (2003)

УДК 621.315

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В МЕХАНИЗМАХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЭНЕРГИИ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

## АЛ. Г. АЛЕКСАНЯН

#### Институт прикладных проблем физики НАН Армении

#### (Поступила в редакцию 31 марта 2003 г.)

На основе диполь-дипольного взаимодействия рассмотрена роль переноса энергии в механизмах безызлучательной релаксации энергии в квантовых точках.

Известно что новый класс твердотельных объектов пониженной размерности – квантовые точки (КТ), открывает новые возможности как в фундаментальных исследованиях, так и для приборных применений [1].

Использование массивов КТ, включая вертикально-связанных (BCKT), в качестве активной области инжекционного полупроводникового лазера, позволило создать лазеры с уникальными характеристиками [2] (высокая температурная стабильность пороговой плотности тока, высокое значение параметра превышения инверсии, гигантские коэффициенты удельного усиления и т.д.).

Одним из основных параметров, определяющих коэффициент усиления, является время релаксации в основное состояние КТ. Экспериментальные оценки скорости межуровневой релаксации показали, что релаксация в основное состояние КТ осуществляется быстрее, если энергетическое расстояние между основным и возбужденным состояниями равно целому числу LO-фононов [2]. В то же время был обнаружен факт наличия эффективной релаксации также и для нерезонансных носителей заряда; более того, скорость релаксации растет в структурах с BCKT [3].

Безызлучательные межуровневые переходы в КТ, по всей видимости, в основном определяются взаимодействием двух типов. Первый – это электрон-фононное взаимодействие, приводящее к переносу энергии между различными состояниями в отдельной КТ. Второй – взаимодействие между активными КТ, приводящее к переносу энергии между различными точками. Действительно, с увеличением концентрации КТ, что всегда желательно для повышения коэффициента усиления, возрастает и роль процессов переноса энергии в механизмах релаксации энергии в КТ.

Цель настоящей работы – выявление роли передачи энергии возбуждения в эффективной релаксации для нерезонансных (парциальные частоты отличаются, но находятся в пределах спектральных линий взаимодействующих КТ) носителей заряда.

Двухуровневую квантовую систему с конечным временем жизни верхнего уровня можно уподобить классическому осциллятору с затуханием. Поэтому для оценки процесса переноса энергии, в качестве исходной, принимаем модель двух связанных КТ-осцилляторов, описываемую следующей системой дифференциальных уравнений [4]:

$$\begin{aligned} \ddot{z}_1 + 2\gamma_1 \dot{z}_1 + \omega_{01}^2 z_1 &= \chi_{21} z_2 , \\ \ddot{z}_2 + 2\gamma_2 \dot{z}_2 + \omega_{02}^2 z_2 &= \chi_{12} z_1 , \end{aligned}$$
(1)

где  $2\gamma_1$  и  $2\gamma_2$  – скорости релаксации осцилляторов,  $\chi_{12}$  и  $\chi_{21}$  – связь между ними.

Для рассматриваемой задачи наиболее интересным представляется случай, когда возбужденное состояние КТ-осциллятора (пусть это будет второй), быстро релаксирует, т. е. для этой КТ точно выполняются условия резонанса. В рамках принятой модели это означает, что для затуханий, входящих в (1), выполняется  $\gamma_2 >> \gamma_1$ . Решение системы (1) хорошо изучено в теории колебаний [4], где показано, что наличие связи между осцилляторами увеличивает затухание первого осциллятора. При этом имеет место следующее соотношение:

$$\gamma_{\Im\Phi\Phi} = \gamma_1 + \frac{\chi^2}{4\omega^2 \gamma_2} \frac{\gamma_2^2}{\Delta^2 + \gamma_2^2} , \qquad (2)$$

где  $\Delta = \omega_{01} - \omega_{02}, \quad \chi^2 = \chi_{12} \chi_{21}.$ 

Далее, для определения правой части уравнений (1), куда входят амплитуды соответвующих КТ-осцилляторов, мы будем учитывать квантовую природу КТ.

Если ось z выбрать в направлении, соединяющем центры вертикально складированных КТ, то матричные элементы энергии взаимодействия будут иметь вид [5]

$$< n_{1}', n_{2}' |V| n_{1}, n_{2} >= \frac{e^{2}}{\varepsilon R^{3}} (< n_{1}' |x_{1}| n_{1} >< n_{2}' |x_{2}| n_{2} >+ + < n_{1}' |y_{1}| n_{1} >< n_{2}' |y_{2}| n_{2} >-2 < n_{1}' |z_{1}| n_{1} >< n_{2}' |z_{2}| n_{2} >),$$
(3)

где R – расстояние между KT,  $n_1$  и  $n_2$  – наборы квантовых чисел, характеризующие стационарные состояния невзаимодействующих KT,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды матрицы,  $\langle |z_1| \rangle$ ,  $\langle |z_2| \rangle$  и подобные члены - матричные элементы первой и второй КТ.

Для вычисления матричных элементов дипольного момента выберем КТ с потенциалом ограничения в форме непроницаемого сплюснутого эллипсоида [6]. При этом в адиабатическом приближении волновые функции, соответствующие нижней части спектра, имеют вид

$$\Psi_{mN}(x, y, z) = U_{c}(r) \left(\sqrt{\pi}\Omega_{0}b(\rho)2^{N-1}N!\rho_{0}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp(-\frac{\rho^{2}}{2\rho_{0}^{2}}) \times \\ \times H_{N}(\frac{\rho}{\rho_{0}}) \sin\frac{\pi(m+1)[z+b(\rho)/2]}{b(\rho)},$$
(4)

гле

 $b(\rho) = 2b_0 \sqrt{1-\rho^2/a_0^2}$ ,  $\rho << a_0$ ,  $\rho^2 = x^2 + y^2$ ,  $\rho_0 = \sqrt{2a_0b_0/\pi(n+1)}$ , a<sub>0</sub> и b<sub>0</sub> - полуоси эллипсоида, H<sub>N</sub> - полином Эрмита N-го порядка, U<sub>c</sub>(r) – модулирующий множитель блоховской функции, Ω<sub>0</sub> – объем элементарной ячейки материала KT, *m* и N – соответственно квантовые числа для быстрой и медленной подсистем.

Используя свойства ортогональности волновых функций (4), получим

$$< n_i' |z_i| n_i > = \frac{\hbar}{m^* b_i \omega_{mm'}} \frac{4(m'+1)(m+1)}{(m'-m)(m'+m+2)} \delta_{m'-m, \, k\pm 1} \delta_{NN'}, \qquad (5)$$

$$< n' |\rho_i| n > = \frac{\hbar}{m^* \rho_0 \omega_{NN'}} \left[ \sqrt{N+1} \,\delta_{N',N+1} + \sqrt{N} \,\delta_{N',N-1} \right] \delta_{mm'} \quad , \tag{6}$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителя заряда, i = 1, 2.

Отметим, что при вычислении интегралов (5) и (6) мы считали, что  $b \approx 2b_0$ . Из (5) видно что межуровневые переходы в быстрой подсистеме могут происходить при фиксированном квантовом числе медленной подсистемы.

Далее, рассматривая переходы между основным (m = 0, N = 0) и возбужденным (m = 1, N = 0) состояниями с учетом (5), для (3) имеем

$$<0,0;1,0|V|0,1;0,0> = -\frac{6,3e^2b_1b_2}{\pi^2\varepsilon R^3}$$
 (7)

Так как правые части (1)  $\chi_{21} \cdot z_2 = F_{21} / m^*$ ,  $\chi_{12} \cdot z_1 = F_{12} / m^*$ , а силы  $F_{12}$  и F21, действующие со стороны каждого осциллятора на другой, находим из (7), то для  $\chi^2$  имеем

$$\chi^2 \approx \frac{40e^4}{\pi^4 m^* \varepsilon^2 R^6}$$
 (8)

Подставляя (8) в (2), для выбранной модели КТ находим эффективную скорость релаксации.

Заметим, что влияние формы ограничивающего потенциала, по всей видимости, скажется на численном значении коэффициента в (8). Так, например, для КТ сферической формы, при рассмотрении переходов между основным |1,0,0 > и возбужденным |2,1,0 > состояниями сохраняются только матричные элементы <|z|>[5]. Естественно, вычисление интегралов в (3) с другими огибающими функциями приведет лишь к изменению значения численного коэффициента.

В заключение отметим, что наряду с диполь-дипольным механизмом в ВСКТ возможен и туннельный обмен носителями заряда. При этом первая КТ оказывается в основном состоянии, а вторая – в возбужденном (для него уже выполняются резонансные условия).

# ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.И.Алферов. ФТП, 32, 3 (1998).

2. Н.Н.Леденцов и др. ФТП, 32, 27 (1998).

3. D.Bimberg et al. IEEE J. Selected Topics in Quant. Electron., 3, 196 (1997).

4. В.В.Мигулин и др. Основы теории колебаний. М., Наука, 1978.

5. Д.Бом. Квантовая теория. М., Наука, 1965.

6. В.М.Галицкий и др. Задачи по квантовой механике. М., Наука, 1981.

# ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԿԵՏԵՐՈՒՄ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՄՆԵՐԸ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԱՆՃԱՌԱԳԱՅԹ ՌԵԼԱՔՍԱՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻՋՄՆԵՐՈՒՄ

## Ալ.Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Քվանտային կետերի դիպոլ-դիպոլ փոխազդեցության հիման վրա քննարկված է էներգիայի փոխանցման դերը լիցքակիրների անճառագայթ ռելաքսացիայի մեխանիզմներում։

# PROCESSES OF ENERGY TRANSMISSION IN MECHANISMS OF NONRADIATIVE ENERGY RELAXATION IN QUANTUM DOTS

#### AL. G. ALEXANIAN

On the basis of dipole-dipole interaction the role of energy transmission in mechanisms of nonradiative energy relaxation in quantum dots is considered.

Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.182-190 (2003)

УДК 539.23

# ОСОБЕННОСТИ НАПЫЛЕНИЯ ОДНОРОДНЫХ ПО ТОЛЩИНЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПЕРЕМЕЩАЮЩУЮСЯ ПОСТУПАТЕЛЬНО ПОДЛОЖКУ

# А.С. КУЗАНЯН

#### Институт прикладных проблем физики НАН Армении

#### (Поступила в редакцию 29 сентября 2002 г.)

Предложен простой метод лазерного напыления однородных по толщине и составу большеразмерных тонких пленок на, в принципе бесконечные, ленты шириной до 100 мм. Особенностью метода является напыление вещества через маску, причем маска располагается в непосредственной близости от подложки. Исследовано влияние размера фокального пятна и плотности мощности лазера, топографии мишени на угловое распределение испаренного вещества в плазменном факеле. Рассмотрены различные конфигурации щелей в маске, обеспечивающие однородность толщины напыляемых пленок. Точные размеры щелей в масках рассчитывались, исходя из данных углового распределения массопереноса вещества в плазменном факеле. Учитывая преимущества метода лазерного напыления, можно надеяться на практическое использование предложенного метода, в частности, при изготовлении сверхпроводящих лент.

### 1. Введение

Широкое использование тонких пленок в новейших технологиях определяет актуальность задачи разработки простых методов получения однородных по толщине и составу тонких пленок на больших площадях. Процесс лазерного напыления используется для получения тонких пленок различных веществ. Он одновременно обеспечивает высокую скорость напыления, хорошее соответствие между составами мишени и пленки, возможность изменения в широкой области давления в камере напыления.

Актуальной задачей является получение проводов и лент, в частности, высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Суть задачи заключается в том, что поликристаллические образцы ВТСП с произвольной ориентацией гранул обладают критическим током  $J_c \sim 500 \text{ A/cm}^2$ . Тонкопленочные образцы на монокристаллических подложках имеют  $J_c > 1 \text{ МА/cm}^2$ . Однако монокристаллические подложки не применимы в технологии получения проводов и лент. Поэтому для получения ВТСП

лент применяется металлическая основа с буферным подслоем [1,2]. Одним из основных методов напыления как буферных слоев, так и ВТСП пленок с высокими сверхпроводящими параметрами является лазерное напыление.

Важнейшими параметрами тонких пленок, определяющими их физические свойства и применимость в технике, являются толщина и ее однородность. Основным из немногих недостатков метода лазерного напыления можно считать различную скорость массопереноса напыляемого вещества на разноудаленные от оси плазменного факела участки подложки. Это обстоятельство значительно усложняет задачу получения однородных по толщине пленок на больших площадях. Основные способы лазерного напыления большеразмерных пленок рассмотрены в [3-5]. Они имеют один общий недостаток – значительное усложнение напылительной установки. Как правило, эти способы включают взаимное перемещение лазерного луча, мишени и подложки. Кроме того, в литературе не описаны методы лазерного напыления пленок на ленты шириной более 34 мм. На данном фоне предлагаемый метод отличается особой простотой и надежностью и позволяет получать однородные по толщине пленки на лентах шириной до 100 мм.

Целью настоящей работы было исследование зависимости формы плазменного факела от основных параметров процесса лазерного напыления и разработка нового, простого и дешевого метода лазерного напыления однородных по толщине и составу тонких пленок на перемещающуюся поступательно подложку.

#### 2. Методика эксперимента

Для определения углового распределения вещества в плазменном факеле нами применен метод пленки, использующий подложку как интегрирующий по времени детектор потока частиц. Этот метод основан на двух основных допущениях: (1) коэфициент поглощения частиц поверхностью подложки равен единице, (2) не происходит диффузионного перемещения частиц в пленке.

В качестве источника лазерного излучения был использован YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер с модулированной добротностью (пассивный затвор LiF), длиной волны 1.06 мкм, энергией и длительностью импульса 0.1 Дж и 20 нс, соответственно. Частота следования импульсов составляла 20 Гц.

Эксперименты по исследованию формы плазменного факела проводились с использованием мишеней СиО. Пленки напылялись на стеклянные подложки диаметром 100 мм. Скорость вращения мишени составляла 37 об/мин. Расстояние между мишенью и подложкой было 60 мм. Давление в камере напыления равнялось 0,2 Тор.

С помощью микрофотометра ИФО-451 измерялась оптическая

плотность пленок и определялась функция пространственного распределения толщины пленки D(x, y). Далее, исходя из экспериментально измеренных значений функции D(x, y), рассчитывалась конфигурация щели, обеспечивающая однородность толщины пленки, напыляемой на перемещаемую с постоянной скоростью ленту.

## 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Геометрия предлагаемого метода

Геометрия предлагаемого метода представлена на рис.1. На мишень (1) падает лазерный луч (2). Перпендикулярно оси плазменного факела (3) располагаются маска (4) и перемещающаяся поступательно подложка (5). Стрелка показывает направление перемещения подложки.



Рис.1. Геометрия метода.

Для обеспечения одинаковой толшины пленки, напыляемой на движущуюся с постоянной скоростью подложку, должно выполняться следующее условие. В единицу времени на отрезок единичной длины, расположенный по направлению перемещения подложки, должно поступать одинаковое количество напыляемого вещества. Причем, это условие должно выполняться по всей ширине подложки. Исходя из особенностей углового распределения скорости массопереноса в плазменном факеле [6], предлагаются два варианта конфигурации щели в маске (рис.2). В обоих случаях ось плазменного факела проходит через геометрический центр маски. Перемещение подложки осуществляется в направлении х. На рис.2а пунктиром показана линия, вдоль которой скорость массопереноса напыляемого вещества постоянна. Очевидно, что прямоугольная щель (или щели), искривленная вдоль этой линии, обеспечит однородность толщины пленки. Второй вариант маски (рис.26) отражает ту особенность плазменного факела, что угловое распределение скорости массопереноса в плазменном факеле задается фукцией  $F(\theta) = A \cdot \cos^{m}(\theta)$  [6], т.е. чем больше угол  $\theta$  (рис.1), тем меньше скорость массопереноса и тем больше должна быть ширина щели в маске для обеспечения однородности толщины пленки по ширине подложки.



Рис.2. Конфигурации щелей в маске.

# 3.2. Угловое распределение испаренного СиО в плазменном факеле

Исследования углового распределения испаренного вещества в плазменном факеле, возникающем при взаимодействии лазерного излучения с мишенью, представляют как научный, так и практический интерес. В частности, результаты этих исследований будут использованы ниже при расчете конфигурации шели в маске, обеспечивающей однородность толщины пленки. Рассмотрим основные факторы, оказывающие влияние на угловое распределение толщины пленки.

Угловое распределение может изменяться в процессе напыления пленок из-за образования кратера в неподвижной или канавки во вращающейся мишени. Это изменение будет особенно существенным при напылении большеразмерных пленок, когда многократно возрастает время воздействия лазерного излучения на мишень. Были проведены две серии экспериментов, в каждой из которых осуществлялось 5 последовательных напылений одинаковой продолжительности из одной и той же канавки. После каждого процесса напыления измерялась глубина канавки (*h*). Ширина канавки (*d*), т.е. размер фокального пятна, не изменялась.

На рис.3а приведена зависимость относительного изменения максимальной толщины пленки  $D(\theta)$ , которая соответствует углу  $\theta = 0$ , от порядкового номера напыления *i*. Относительное изменение объема пленки V(i)/V(1) представлено на рис.3b. Эти зависимости выявляют значительное уменьшение эффективности напыления с увеличением глубины канавки. На рис.3c приведена зависимость относительного изменения полуширины  $l(\theta_{1/2})$  функции распределения толщины пленки от *i*, измеренной в двух направлениях: x – параллельно касательной к канавке, проведенной через фокальное пятно, y – перпендикулярно x. Здесь угол  $\theta_{1/2}$  определяется выражением  $D(\theta_{1/2})/D(0) = 1/2$ . Наблюдается существенная разница изменения  $l(\theta_{1/2})$  в этих двух направлениях. Канавка как бы фокусирует плазменный факел в направлении y. В соответствии с этим получаем совершенно разную зависимость параметра *m* от отношения глубины канавки к ее ширине (h/d) для направлений x и y (рис.3d). Параметр *m* характеризует угловое распределение толщины пленки в соответствии с выражением  $D(\theta) = A \cdot \cos^{m+3}(\theta)$  [6] и определяется из соотношения  $m = [(\ln 0, 5)/(\ln \cos \theta_{1/2})].$ 



Рис.3. Угловое распределение: влияние топографии мишени.

Из рис.3d следует, что при h/d = 0,325 функция D(x, y) симметрична относительно осей x, y, и линии равной толщины пленки будут представлять собой концентрические окружности. Если h/d < 0,325, линии равной толщины будут иметь форму эллипсов, вытянутых по оси y. Наоборот, если h/d > 0,325, большая полуось эллипса равной толщины будет располагаться вдоль x.

Влияние параметров лазерного излучения (плотности мощности, длины волны, длительности импульса) на угловое распределение испаренного вещества исследовано для немногих материалов [6]. Следует также отметить, что влияние параметров лазерного излучения на угловое распределение взаимосвязано со значениями других параметров процесса напыления. Рассмотрим влияние плотности мощности, разделив задачу на два аспекта: влияние мощности лазера и размеров фокального пятна. В серии экспериментов, имевших целью выяснение влияния мощности лазера на угловое распределение испаренного вещества, при прочих одинаковых условиях процесса напыления, приведенных выше, на пути лазерного излучения помещались фильтры с различным пропусканием. Диаметр фокального пятна при этом не изменялся и составлял 0,43 мм. Зависимости относительного изменения максимальной толщины и объема пленки от нормированной мощности падающего на мишень излучения P приведены на рис.4а. Можно видеть, что уменьшение мощности приводит к уменьшению этих парамеров, причем, D(0)=0 при ограничении лазерного луча фильтром с 20% пропусканием. На рис.4с и d показаны зависимости отношения максимальной толщины к полуширине и параметра m от плотности мощности P/S (точки, соответствующие d-const). С уменьшением P/S обе эти величины, после небольшого увеличения, уменьшаются.



Рис.4. Угловое распределение: влияние плотности мощности.

Другим вариантом изменения плотности мощности является изменение размеров фокального пятна при постоянной мощности лазерного излучения. В данном случае как D(0), так и V значительно увеличиваются с увеличением d, затем уменьшаются (рис.4b). Принципиальное отличие углового распределения в данной серии экспериментов от предыдущей выявляется также из рис.4с и d (точки, соответствующие *P*-const).

По этой части работы можно сделать следующие основные выводы.

 Зависимость углового распределения испаренного лазерным излучением вещества от размеров фокального пятна обусловлена не только изменением плотности мощности падающего на мишень излучения.  Изменение глубины канавки, образующейся во вращающейся мишени под воздействием лазерного излучения, существенно влияет на угловое распределение испаренного лазерным излучением вещества.

## 3.3. Расчет конфигурации щели в маске

Приведем способ расчета конфигурации щели в маске (рис.2б), обеспечивающей однородность толщины пленки, напыляемой на перемещающуюся поступательно с постоянной скоростью подложку. Ширина щели d(y) определяется из соотношения  $d(y) \cdot \overline{A}(y) = \text{const}$ , где  $\overline{A}(y) - y$ средненная на отрезке d(y) толщина пленки, напыленной на неподвижную подложку в единицу времени. Величины  $\overline{A}(y)$  рассчитываются из экспериментально определенной фукции D(x, y). На рис.5 приведены рассчитанные конфигурации щелей, обеспечивающих напыление однородных по толщине пленок на ленты шириной 80 мм (сплошная линия) и 100 мм (пунктирная линия), для фукции D(x, y), соответствующей параметрам d = 0,43 мм, P = 1.



Рис.5. Рассчитанные конфигурации.

Предложенные варианты осуществления метода маски имеют свои преимущества и недостатки. Первый вариант – прямоугольная щель, искривленная вдоль линии одинакового массопереноса, более прост в осуществлении и имеет ряд других преимуществ. В частности, такая конфигурация маски обеспечивает отсечение центральной области плазменного факела, в которой, в основном, концентрируются свойственные лазерному напылению частицы микронных размеров, что улучшает качество поверхности пленки. Наряду с этим, в данном варианте однородность толщины тем больше, чем меньше используемая область плазменного факела, но и, соответственно, меньше скорость напыления. Отметим также, что данная конфигурация шелей может обеспечить однородность состава пленок сложных соединений.

Второй вариант – шель с изменяющимися вдоль ширины подложки размерами, позволяет, в принципе, достичь любой требуемой степени однородности толщины пленки. Однако его осуществление сопряжено или с несколькими последовательными корректировками размеров шели, или с проведением расчета ее конфигурации. Может показаться, что применение маски, ограничивающей попадание части испаренного вещества на подложку, уменьшает эффективность процесса напыления. Однако следует учесть, что в обычном методе лазерного напыления на подложку попадает лишь небольшая часть испаренного вещества центральной области плазменного факела.

#### 4. Заключение

Предложен новый, простой и надежный метод получения лазерным напылением однородных по толщине тонких пленок на, в принципе бесконечных, лентах шириной до 100 мм. В каждом конкретном случае, когда задана допустимая степень неоднородности толщины пленки, можно рассчитать конфигурацию щели, обеспечивающей максимальную скорость напыления. Рассчитаны конфигурации щелей для плазменного факела с конкретными характеристиками. Учитывая преимущества дазерного напыления по сравнению с другими методами получения тонких пленок, можно надеяться на использование предложенного метода, наряду с предложенными ранее методами напыления большеразмерных пленок на вращающуюся подложку [7-9], при разработке новых технологий в микроэлектронике и оптической промышленности, а также для изготовления сверхпроводящих лент. Кроме лазерного напыления, возможно распространить предложенную методику напыления однородных по толшине тонких пленок на методы напыления, в которых испарение вещества происходит из точечного источника, в частности, на метод электронно-лучевого напыления.

Автор выражает искреннюю благодарность Г.Р.Бадаляну и В.Е.Карапетяну за помощь при проведении экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. D.Dimos, P.Chaudhari, and J.Mannhart. Phys. Rev., B41, 4038 (1990).
- Y.Ijima, K.Kakomoto, M.Kimura, K.Takeda, and T.Saitoh. IEEE Trans. on Appl. Superconductivity, 11, No.1, 2816 (2001).
- Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Ed. by D.B.Chrisey and G.K.Hubler. John Wiley & Sons Inc., NY, 1994, p.295.
- 4. M.Lorenz et al. IEEE Trans. Mag., 28, 1240 (1997).
- 5. R.K.Singh, D.Kumar. Materials Science and Engineering, R22, 113 (1998).
- Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Ed. by D.B.Chrisey and G.K.Hubler. John Wiley & Sons Inc., NY, 1994, p.199.

- А.Кузанян, Г.Бадалян, В.Карапетян, А.Гулян. Изв. НАН Армении, Физика, 34, 347 (1999).
- 8. А.Кузанян, В.Карапетян, А.Гюламирян, Г.Бадалян. Патент Республики Армсния №963 по заявке №20000005 от 20.01.2000.
- 9. А.Кузанян, В.Карапетян, А.Гулян, Г.Бадалян. Патент Республики Армения №962 по заявке №20000004 от 20.01.2000.

# ԱՌԱՋԸՆԹԱՑ ՇԱՐԺՎՈՂ ՏԱԿԴԻՐԻ ՎՐԱ ՀԱՄԱՍԵՌ ՀԱՍՏՈՒԹՅԱՄԲ ՆՈՒՐԲ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՓՈՇԵՆՍՏԵՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

#### Ա.Ս. ԿՈՒՉԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է, ըստ հաստության և բաղադրության համասեո, մեծաչափ թարակ թաղանթների լազերային փոշենստեցման նոր եղանակ՝ սկզբունբորեն անվերջ երկարության և մինչև 100 մմ լայնության ժապավենների վրա։ Մեթոդի առանձնահատկությունն է հանդիսանում նյութի փոշենստեցումը անմիջապես տակղիրի մոտ տեղադրված դիմակի առկայությամբ։ Հետազոտված է կիզակետային բծի չափսերի, լազերի հզորության խտության և թիրախի տոպոգրաֆիայի ազդեցությունը պլազմային ջահում գոլորշիացված նյութի անկյունային բաշխվածության վրա։ Քննարկված են թաղանթների հաստության համասեռությունն ապահովող դիմակի նեղքերի ուրվագծերի տարբեր ձևերը։ Շեղքերի ճշգրիտ չափսերը հաշվարկվում են պլազմային ջահում նյութի զանգվածափոխադրման անկյունային բաշխվածության տվյալներից ելնելով։ Հաշվի առնելով լազերային փոշենստեցման եղանակի առավելությունները՝ կարելի է ակնկալել առաջարկված եղանակի կիրառումը, մասնավորապես գերհաղորդիչ ժապավենների պատրաստման համար։

# PECULIARITIES OF DEPOSITION OF HOMOGENEOUS IN THICKNESS THIN FILMS ON A TRANSLATIONALLY-MOTIONED SUBSTRATE

### A.S. KUZANYAN

A new method of laser deposition of the uniform in thickness and composition largearea thin films on a translationally-motioned ribbon of width up to 100 mm is proposed. The peculiarity of the method is the matter deposition through a mask placed in the immediate proximity of the substrate. The influence of the laser spot dimension, laser fluence and target topography on the angular distribution of ablated material in plasma plume is investigated. Different configurations of mask slits that provide the thickness uniformity of deposited films are considered. The precise sizes of the mask slits are calculated, using the angular distribution of mass-transfer in a plasma plume. Considering the advantages of a laser deposition method, it is possible to hope for practical usage of the proposed method, in particular, in the manufacture of superconducting ribbons. Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.191-197 (2003)

УДК 577.352.2

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕМБРАНА – РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

# Г.А. АБГАРЯН<sup>1</sup>, В.Б. АРАКЕЛЯН<sup>2</sup>, К.Э. КОСЕМЯН<sup>3</sup>, А.В. АРАКЕЛЯН<sup>4</sup>

Ереванский медицинский университет,

<sup>2</sup>Ереванский физический институт,

<sup>3</sup>Государственный инженерный университет Армении,

<sup>4</sup>Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 2 октября 2002 г.)

Получены удобные приближенные формулы для расчета потенциала у границы раздела мембрана – раствор электролита при произвольном числе произвольным образом расположенных точечных зарядов как в растворе, так и на поверхности мембраны. Оценена точность приближенных формул при различных значениях концентрации электролита. Сопоставлены распределения потенциала у поверхности мембраны при дискретном расположении точечных зарядов в узлах гексагональной решетки и в приближении "размазанного" заряда.

### 1. Введение

Заряд и потенциал у поверхности клеточной мембраны играют важную роль во множестве процессов, протекающих на мембране и в примембранной области. Это в первую очередь процессы, связанные с транспортом ионов и взаимодействием мембран, а также адсорбция заряженных частиц на мембранах [1-4]. Для анализа указанных процессов необходимо знать распределение потенциала, который вычисляется, если известно распределение заряда. В свою очередь, распределение заряда определяется структурой границы раздела мембрана - раствор электролита. Известно, что на поверхности клетки, как правило, имеется гликопротеиновый слой, имеющий толщину в несколько десятков ангстрем [5,6]. Поскольку часть молекулярных групп, входящих в гликопротеиновый слой, ионизирована, то следует считать, что заряд распределен дискретным образом в некотором слое у поверхности мембраны. Ввиду чрезвычайной сложности рассматриваемой системы обычно вычисления проводятся в рамках некоторой модели. Во многих случаях удобной моделью границы раздела мембрана – раствор электролита является граница раздела двух полубесконечных сред, одна из которых – раствор электролита, а другая – жидкий диэлектрик. Для такой границы раздела была решена ключевая задача о распределении потенциала в растворе электролита и в жидком диэлектрике при наличии фиксированного точечного заряда в растворе электролита [7]. Однако, полученные в работе [7] формулы довольно громоздки и мало пригодны как для качественных оценок потенциала, так и для компьютерных расчетов (из-за плохой сходимости рядов). По этой причине представляется целесообразным получить приближенные формулы, которые имели бы относительно простой вид и были пригодны для расчета потенциала у поверхности мембраны при прозвольном расположении произвольного числа фиксированных точечных зарядов.

#### 2. Теоретическая часть

Следуя работе [7], границу раздела жидкий диэлектрик – раствор электролита совместим с координатной плоскостью xy, а ось z направим в глубь раствора. Точечный заряд  $q_i$  находится в растворе 1:1 электролита с концентрацией  $c_f$  в точке, цилиндрические координаты которой равны  $z_i$  и  $\rho_i$ . Точная формула для потенциала в электролите получена в работе [7] и имеет вид

$$\Phi_{i} = \frac{q_{i} \exp(-\chi |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}|)}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{s}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}|_{s}} + \frac{q_{i}}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{s}} \int_{0}^{\infty} \frac{k \exp(-(z+z_{i})\sqrt{k^{2}+\chi^{2}})}{\sqrt{k^{2}+A^{2}}} \frac{\varepsilon_{s}\sqrt{k^{2}+\chi^{2}}-k\varepsilon_{m}}{\varepsilon_{s}\sqrt{k^{2}+\chi^{2}}+k\varepsilon_{m}} J_{0}(k|\rho-\rho_{i}|)dk, \qquad (1)$$

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i}| = ((x-x_{i})^{2}+(y-y_{i})^{2}+(z-z_{i})^{2})^{1/2}, \quad |\rho-\rho_{i}| = ((x-x_{i})^{2}+(y-y_{i})^{2})^{1/2},$$

 $\varepsilon_0, \varepsilon_s, \varepsilon_m$  – диэлектрические проницаемости вакуума, где раствои мембраны (жидкого диэлектрика), соответственно, pa  $\chi^{-1} = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_s k_B T / (2e^2 c_f)}$  – дебаевская длина экранирования в растворе (k<sub>в</sub> – постоянная Больцмана, Т – температура, е – заряд электрона), J<sub>0</sub> – функция Бесселя. Случай, когда заряд находится на поверхности мембраны, легко получить из решения (1), подставив в него  $z_i = 0$ . Ввиду того, что диэлектрическая проницаемость раствора є, ≈ 78.5, а диэлектрическая проницаемость мембраны  $\varepsilon_m \approx 2$ , в решении (1) фактически существует малый параметр  $\varepsilon_m / \varepsilon_s$ , что позволяет упростить выражение для потенциала (1). Для этого вначале в интеграле (1) производится замена переменной ( $\sqrt{k^2 + \chi^2} = t$ ), а затем, используя малость  $\varepsilon_m / \varepsilon_r$ , вычисляется приближенное значение интеграла. Опуская несложные промежуточные вычисления, приведем окончательное приближенное значение потенциала Ф, в виде

$$\Phi_{i} = \frac{q_{i} \cdot \exp\left(-\chi |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}|\right)}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{s} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}|} + \frac{q_{i} \cdot (\varepsilon_{s} - \varepsilon_{m}) \cdot \exp\left(-\chi |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}|\right)}{4\pi\varepsilon_{0}\varepsilon_{s} \cdot (\varepsilon_{s} + \varepsilon_{m})|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}'|}, \qquad (2)$$
$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}| = \left((\rho - \rho_{i})^{2} + (z - z_{i})^{2}\right)^{1/2}, \qquad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i}'| = \left((\rho - \rho_{i})^{2} + (z + z_{i})^{2}\right)^{1/2}.$$

Структура формулы (2) указывает на то, что потенциал в растворе складывается из потенциала собственно самого заряда  $q_i$  в бесконечной среде и потенциала, созданного его изображением (второй член в формуле (2)). Для случая, когда заряд находится на границе раздела мембрана – раствор электролита, из (1) легко получить

$$\Phi_{i} = \frac{q_{i} \cdot \exp(-\chi |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0}|)}{2\pi\varepsilon_{0} (\varepsilon_{s} + \varepsilon_{m})|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0}|}, \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0}| = ((\rho - \rho_{i})^{2} + z^{2})^{1/2}.$$
(2a)

Формула (2а) общеизвестна [8,9] и наиболее часто применяется при анализе потенциала в случае дискретного расположения заряда на поверхности мембраны. Выражение (2) содержит экспоненты и имеет простой вид в отличие от громоздкой точной формулы (1), содержащей интегралы от бесселевых функций. Очевидно, что с практической точки зрения формула (2) удобна для численных расчетов (особенно, когда нужно учитывать много зарядов на мембране), так как экспоненты быстро убывают и вклады далеких зарядов легко учитываемы. Таким образом, если нужно вычислить потенциал, созданный системой определенным образом расположенных зарядов на поверхности мембраны, то можно воспользоваться формулой (2) и суммировать вклады от каждого заряда.

Другим, менее точным способом расчета потенциала, является метод вырезанного диска [10]. Сущность метода заключается в том, что вместо суммирования потенциалов от каждого заряда, на площади мембраны вырезается диск с эффективной площадью, равной площади, приходящейся на один заряд, и размазывается заряд за пределами диска со средней плотностью, равной заряду на площади диска. Можно рассмотреть два возможных варианта применения метода вырезанного диска. Вариант, когда в центре диска нет зарядов, т.е. вычисляется потенциал, созданный всеми зарядами в центре диска, и вариант, когда в центре диска находится точечный заряд. В последнем случае точно вычисляется потенциал от точечного заряда, расположенного в центре диска, а вклады в потенциал от всех других зарядов учитываются приближенным образом, посредством размазанного заряда за пределами диска. Очевидно, что можно улучшить метод вырезанного диска, произведя суммирование вкладов в потенциал от ближайших зарядов по точной формуле, а вклады от остальных зарядов учитывать с помощью метода вырезанного диска. Это обстоятельство приводит фактически к переопределению радиуса вырезанного диска. С точки зрения объема вычислений, улучшенный вариант метода вырезанного диска не сильно отличается по трудоемкости от суммирования по всем зарядам, поскольку все же приходится вычислять интегралы с функциями Бесселя, которые плохо сходятся. Предварительное же упрощение точной формулы, которое приводит к (2), уже позволяет, с одной стороны, достаточно точно вычислить потенциал простым суммированием вкладов от всех зарядов, а с другой стороны, ввиду относительно простого вида потенциала (2) он удобен для различного рода качественных оценок электростатических эффектов. Явные выражения для потенциала в методе вырезанного диска приведем для случая, когда точечные заряды находятся на поверхности мембраны. Из (1) можно получить следующее выражение для потенциала  $\Phi(z)$  на оси z, которая проходит через центр вырезанного диска радиуса b (начало координат в центре диска):

$$\Phi(z) = \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0} \int_0^\infty \frac{k \cdot \exp\left(-z\sqrt{k^2 + \chi^2}\right)}{\varepsilon_s\sqrt{k^2 + \chi^2} + \varepsilon_m k} \left\{ \int_b^\infty \rho J_0(k\rho)d\rho \right\} dk,$$
(3)

где  $\sigma_s$  – плотность размазанного заряда на поверхности мембраны. Легко показать, что при b = 0 из (3) получается классический результат Гуи – Чепмена [10]. При вычислении интеграла (3) нужно учесть, что согласно [11]

$$\int_{0}^{\infty} \rho J_0(k\rho) d\rho = \frac{\delta(k)}{k} , \qquad (4)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака. Далее, подставив (4) в (3), получим

$$\Phi(z) = \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s \chi} \exp(-\chi z).$$
<sup>(5)</sup>

Результат (5) хорошо известен [10] и часто применяется при оценке потенциала у границы раздела мембрана – раствор электролита. Из (3) можно получить полезные асимптотические формулы. При  $z \to \infty$  из (3) после несложных вычислений получим

$$\Phi(z) \cong \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_s \chi} \exp\left(-\chi \sqrt{z^2 + b^2}\right).$$
(6)

Как и следовало ожидать, при z >> b формула (6) переходит в классическое выражение Гуи – Чепмена (5). Вычисление интеграла (3) для предельного случая  $z \rightarrow 0$  дает результат

$$\Phi(0) \cong \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \chi(\varepsilon_s + \varepsilon_m)} \exp\left(-\chi \sqrt{z^2 + b^2}\right).$$
(7)

Из (7) видно, что при b >> z потенциал в центре диска равен

$$\Phi(0) \cong \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \chi(\varepsilon_s + \varepsilon_m)} \exp(-\chi b).$$
(8)

Вблизи границы раздела мембрана – раствор электролита, в области, где b >> z, формулы (6) и (8) дают практически один и тот же результат. Если в центре вырезанного диска находится еще и точечный заряд, то к (3) следует добавить значение потенциала точечного заряда на границе раздела фаз (1).

# 3. Обсуждение результатов

Сопоставим полученную в данной работе приближенную формулу (2) с точной формулой (1). На рис.1а и 16 приведены графики потенциала для двух наиболее важных случаев расположения заряда по отношению к мембране: на рис. la заряд находится в растворе на расстоянии 2 нм от поверхности мембраны; на рис.16 заряд находится непосредственно на поверхности мембраны при различных значениях концентрации электролита в растворе. Из рис.1 видно, что приближенная формула (точки на кривых) довольно хорошо описывает распределение потенциала в растворе электролита у поверхности мембраны как в случае. когда заряд вынесен в раствор (рис.1а), так и в случае, когда заряд находится на поверхности мембраны (рис.16) (погрешность не более 1%). Из рис. la видно также, что когда фиксированный заряд вынесен в раствор электролита, то, как и следовало ожидать, если растояние от фиксированного заряда до поверхности мембраны много больше, чем дебаевская длина экранирования, то поверхностный потенциал на мембране практически равен нулю (кривая 4, для которой рассчитанное значение дебаевской длины экранирования равно примерно 0.3 нм).

Представляет интерес сравнение потенциалов у границы раздела мембрана – раствор электролита в приближении Гуи – Чепмена (заряд равномерно размазан по границе раздела мембрана – раствор электролита) - рис.2, кривая 1; одиночного заряда (фиксированный точечный заряд на границе раздела мембрана - раствор электролита) - кривая 2; точечного заряда в центре диска, за пределами которого имеется "размазанный" заряд - кривая 3; прямого суммирования вкладов от 61 точечного заряда, расположенного в узлах гексагональной решетки на поверхности мембраны – кривая 4. Мы ограничились вкладом 61 заряда, расположенного на первых восьми окружностях, проведенных от центрального заряда, поскольку вклады остальных зарядов экспоненциально убывают. Из рис.2 видно, что часто используемое приближение "размазанного" заряда, т.е. приближение Гуи – Чепмена (кривая 1) дает наименьшее значение потенциала. Наибольшее значение потенциала получается при суммировании потенциалов от точечных зарядов (кривая 4). Потенциал точечного заряда (кривая 2) на расстояниях в несколько ангстрем резко отличается от потенциала в приближении Гуи – Чепмена, но практически совпадает с ним, начиная с расстояния в один нанометр и больше. Если учитывать вклады остальных зарядов в приближении вырезанного диска, т.е. точечный заряд поместить в центр диска, за пределами которого заряд "размазан", то результат не сильно отличается от случая, когда вычисляется потенциал только от точечного заряда (кривые 2 и 3 на рис.2).



Рис.1. Распределение потенциала в растворе электролита у границы раздела мембрана – раствор электролита вдоль оси z (ось z перпендикулярна границе раздела, начало координат находится на самой границе). На рис.1а точечный заряд 1e (e – заряд протона) находится в растворе на расстоянии 2 нм от границы раздела. На рис.16 заряд находится непосредственно на границе раздела. Кривая с номером 1 соответствует концентрации 1:1 электролита в 0,001 M; 2 – в 0,01 M; 3 – в 0,1 M; 4 – в 1 М. Сплошная кривая построена по точной формуле (1), точки на рис.1а поставлены по приближенной формуле (2), а на рис. 16 – по формуле (2а).



Рис.2. Распределения потенциалов у границы раздела мембрана – раствор электролита, вычисленные в приближении "размазанного" заряда (приближение Гуи – Чепмена, кривая 1, плотность зарядов  $\sigma_S = 0.02 \text{ Кл/м}^2$  (кривая 3), типичное значение для клеточных мембран [1]), точечный заряд в le (e – заряд протона) на границе раздела (кривая 2), точечный заряд в центре диска (радиус 1.5 нм) за пределами которого заряд "размазан" с плотностью в  $\sigma_S = 0.02 \text{ Кл/м}^2$  (кривая 3), 61 точечный заряд расположен в узлах гексагональной решетки со стороной в 1,5 нм (кривая 4). Концентрация 1:1 электролита в растворе равна 0,1 М (физиологические условия).

В заключение отметим, что полученные в данной работе результаты могут быть применены при анализе изотерм адсорбции ионов на мембранах. При анализе изотерм адсорбции необходимо вычислить концентрацию ионов вблизи адсорбционного центра мембраны с., которая равна co. exp(- $\Delta \Phi$ ), где co - концентрация ионов в глубине водной фазы.  $\Delta \Phi$  – электростатическая энергия (в единицах  $k_B T$ ) переноса иона из глубины водной фазы к адсорбционному центру [12,13]. Как видно из рис.2, эта энергия существенным образом зависит от того, в каком приближении вычисляется потенциал. В подавляющем большинстве случаев потенциал у границы раздела мембрана - раствор электролита берется в приближении Гуи - Чепмена (кривая 1), что намного меньше действительного значения потенциала (кривая 4). Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на то, что анализ кривых адсорбции ионов на мембранах следует проводить с учетом существенной разницы между значениями потенциалов у поверхности мембраны, вычисленными в приближении Гуи – Чепмена ("размазанного" заряда) и лискретного расположения зарядов.

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. R.Glaser. Biophysics. Berlin, Springer, 2000.
- 2. V.B.Arakelian, D.Walther, E.Donath. Colloid Polym. Sci., 270, 268 (1993).
- 3. H.Oshima, S.Ohki. Biophys. J., 47, 673 (1985).
- 4. В.Б.Аракелян, Г.А.Абгарян, А.В.Аракелян. Биофизика, 46, 1071 (2001).
- 5. D.F.Parsons, J.T.Subjeck. Biochem. Biophys. Acta, 265, 85 (1972).
- Biological Horysons in Surface Science. Eds. L.M.Prince, D.F.Sears. N.Y., Acad. Press. 1973, p.276.
- 7. В.Б.Аракелян. Изв. АН Арм. ССР, Физика, 24, 280 (1989).
- 8. S.McLaughlin. Ann. Rev. Biophys. Chemistry, 18, 2 (1989).
- 9. P.Schoch, D.F.Sargent. Biochem. Biophys. Acta, 603, 234 (1980).
- 10. J.Bockris, A.K.N.Reddy. Modern Electrochemistry. N.Y., Plenum Press, 1973.
- 11. Д.Иваненко, А.Соколов. Классическая теория поля. М., 1951.
- 12. С.А.Татулян. Биол. мембраны, 2, 383 (1985).
- М.М.Козлов, В.В.Черный, В.С.Соколов, Ю.А.Ермаков, В.С.Маркин. Биофизика, 38, 61 (1983).

# DISTRIBUTION OF POTENTIAL ON THE MEMBRANE – ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

## H.H. ABGARYAN, V.B. ARAKELYAN, K.E. KOSEMYAN, H.V. ARAKELYAN

Convenient formulas for calculating the potential at the membrane – electrolyte solution interface for an arbitrary number of point charges distributed arbitrarily both in the solution and on the membane surface are obtained. The precision of the approximate formulas for different values of concentration of the solution is estimated. Comparison of the distribution of the potential at the membrane surface for the discrete distribution of point charges at the sites of the hexagonal lattice and the approximation of "smeared" charges is carried out. Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.198-206 (2003)

УДК 678.7

# ТЕРМОКИНЕТИКА ПЛАВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

# Р.А. ГАСПАРЯН<sup>1</sup>, К.А. МОВСИСЯН<sup>2</sup>

#### <sup>1</sup>Санкт-Петербургский институт машиностроения

<sup>2</sup>Горисский филиал государственного инженерного университета Армении

(Поступила в редакцию 27 октября 2002 г.)

Получена зависимость температуры плавления модифицированных полимеров как от температуры изотермической кристаллизации, так и от концентрации и объемной доли некристаллизующейся компоненты. Изучен вопрос о влиянии скорости нагревания на температуру плавления. Показано, что полученное выражение для температуры плавления хотя и совпадает по форме с уравнением Гофмана-Фикса, однако существенно отличается от него. Параметр  $\beta$ , в отличие от соответствующего параметра в уравнении Гофмана-Фикса, зависит от конечной степени кристалличности, а также, что очень важно, от скорости нагревания.

При изучении процесса плавления важное значение имеет структура "модифицированных" (т.е. отличных по своему строению и составу от гомополимеров или базовых марок материалов) полимеров. Очевидно, что температура плавления "модифицированных" полимеров будет существенно зависеть не только от его состава и способа модифицирования, но и от условий получения кристаллического состояния. Из широкого класса модифицированных полимеров в данной работе будут рассмотрены лишь те, которые можно отнести к подклассу полимерных систем, содержаших структурные нерегулярности не очень высокой концентрации. Наличие в расплаве гибкоцепного полимера статистических структурных нерегулярностей (сшивок, некристаллизующихся областей в статистических сополимерах или боковых цепей в разветвленных полимерах и т.п.) приводит к тому, что в процессе кристаллизации возникают некристаллизующиеся области (средний линейный размер которых обозначим как r), статистически разбросанные по всему объему полимера. Очевидно, что как r, так и среднее расстояние между ближайшими нерегулярностями  $R_C$  (заметим, что  $R_C \sim N_C^{-1/3}$ ;  $N_C$  – концентрация некристаллизирующейся компоненты в изучаемом гибкоцепном полимере) будут влиять на процесс плавления.

1. Термодинамическая модель. Для определения температуры плавления кристаллического полимера будем исходить из условия фазового равновесия между частично-кристаллическим и полностью аморфным состояниями. Изменение термодинамического потенциала  $\Delta G$  при возникновении микродвухфазного кристаллического состояния в гибкоцепном полимере, согласно [1], можно представить в виде  $\Delta G = G_c(N, p, T) - G_a(N, p, T) = N\Delta g$ , где N – концентрация микрообластей (микрообласть – область, включающая в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку). Тогда условие равенства химических потенциалов, необходимое для существования фазового равновесия между кристаллическим и аморфным состояниями, для гибкоцепных полимеров запишется в виде

$$\partial \Delta G / \partial N = g_c(p,T) - g_a(p,T) = \Delta g = 0 . \tag{1}$$

Выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллита толщиной *l* и площадью поперечного сечения *S* в модифицированных гибкоцепных полимерах, согласно работе [2], имеет вид

$$\Delta g = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{Sl} - \Delta h \left( 1 - T / T_{melt}^0 \right) Sl + \sigma \left( T, R^* \right) \frac{lS}{L-l} , \qquad (2)$$

где  $\sigma_f, \sigma_s$  – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии;  $\Delta h, T_{mell}^0$  – удельная энтальпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита. Величина  $\sigma(T, R^*)$  зависит как от концентрации  $N_c$ , так и от объемной доли некристаллизующейся компоненты  $x_c = r/R_c = N_c^{1/3}r$ :

$$\sigma(T, R) = \frac{3kcT}{2a(1 - L/R^*)}, \qquad R^* = R_c - r, \qquad (3)$$

где k – постоянная Больцмана;  $\varepsilon$  – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; a – эффективная площадь поперечного сегмента кристаллизующейся компоненты.

В дальнейшем будем считать, что в исследуемых полимерах, подвергающихся плавлению, кристаллиты принимают форму ламелей с  $\sqrt{S}/l >> 1$ . Тогда, подставляя выражения (2) и (3) в условие фазового равновесия (1), после несложных преобразований получим

$$T_{melt} = T_{melt}^{0} \{ 1 - [2\sigma_f / l + \sigma / (L - l)] / \Delta h \}.$$
(4)

Уравнение (4) принципиально отличается от уравнения Томсона-Гиббса в том же приближении (см., например, [3])

$$T_{melt} = T_{melt}^{0} \left[ 1 - (2\sigma_f / \Delta h) \right],$$
 (5)

согласно которому, независимо от предыстории, образцы с одинаковой толщиной l ламелярных кристаллитов должны плавиться при одной и той же температуре. Из уравнения (4) следует, что при равенстве толщин ламелей образцы, в зависимости от термической предыстории (т.е. температуры кристаллизации) имеют разные L и, следовательно, будут плавиться при различных температурах. Наличие в выражении для температуры плавления большого периода  $L^*$ , отличающего кристаллические гибкоцепные полимеры от низкомолекулярных соединений, и является основной особенностью соотношения (4), отличающей его от предшествующих теорий плавления полимеров, в том числе и от уравнения Томсона–Гиббса.

До сих пор мы обходили стороной механизм разрушения кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах. Будем считать, что разрушение кристаллического состояния протекает по торцевой поверхности с уменьшением толщины ламели. Существует неопределенность, как видно из выражения (4), для величины температуры плавления, связанная с толщиной ламели в момент плавления. Для снятия этой неопределенности необходимо условие фазового равновесия (1) дополнить информацией: плавление в гибкоцепных полимерах будет протекать при температуре  $T_{melt.eq}$ , когда фазовое равновесие имеет место также внутри микрообласти. Поэтому, если предположить, что разрушение кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах протекает по торцевой поверхности ламели, то для определения температуры плавления  $T_{melt.eq}$  будем исходить из условий

$$\Delta g = 0 ; \quad \partial \Delta g / \partial l = 0 . \tag{6}$$

Подстановка выражений (2) и (3) в условия (6), после несложных преобразований, приводит к следующему соотношению:

$$T_{meli.eq.} = T_{meli}^{0} \left\{ 1 - \frac{1}{L\Delta h} \left[ \left( \sqrt{2\sigma_f} + \sqrt{\sigma} \right)^2 \right] \right\} , \qquad (7)$$

Таким образом, равновесная температура плавления  $T_{mell.eq.}$  (не путать с  $T_{mell}^0$  – температурой плавления идеального макроскопического кристалла изучаемого полимера) зависит от большого периода L, т.е. от суммарной толщины кристаллита и прилегающей к нему аморфной прослойки. Из формулы (7) видно, что для определения величины  $T_{mell}^0$  необходима экстраполяция  $L \to \infty$ , а не  $l \to \infty$ , как это следует из уравнения Томсона–Гиббса, и, по-видимому, это являлось причиной неоднозначности величины  $T_{mell}^0$  для полиэтилена, полученной разными авторами (см., например, [3]).

Необходимо отметить, что формулы (3) и (6), в предположении, что исследуемые полимеры закристаллизованы до конца, т.е. кристаллиты достигли своих конечных равновесных толщин *l*<sub>k</sub>, приводят к одинаковой величине для температуры плавления линейных гибкоцепных полимеров:

$$T_{melt} = T_{melt}^{0} \left( 1 - \frac{2\sigma_f}{\alpha_0 l_c \Delta h} \right).$$
(8)

При нахождении выражения (8) мы воспользовались уравнением, связывающим конечную толщину кристаллита *l*<sub>c</sub> и большой период *L*\* при изотермической кристаллизации модифицированных полимеров [2]:

$$2\sigma_f = -\frac{3k\varepsilon T l_c^2}{2a(1-2l_0^*/R^*)(L^*-l_c)^2} = 0, \qquad (9)$$

которое можно представить в виде

$$\alpha_0 = l_c / L^* = 1 / (1 + (\sqrt{\sigma / 2\sigma_f})).$$
(10)

В дальнейшем будем считать, что образцы гибкоцепных полимеров, подвергающиеся плавлению, закристаллизованы в изотермических условиях и при этом толщины ламелярных кристаллитов достигают своих конечных равновесных значений. Тогда равновесную температуру плавления гибкоцепного полимера, определяемую из условий (6), будем просто обозначать как T<sub>meli</sub>.

Для модифицированных гибкоцепных полимеров толщина кристаллита *l*<sub>c</sub> и большой период *L*<sup>\*</sup> описываются формулами

$$l_{c} = l_{0} / \alpha_{0}; \qquad L^{*} = l_{0} / \alpha_{0}^{2}; \qquad l_{0} = 4\sigma_{f} T_{mell}^{0} / [\Delta h(T_{mell}^{0} - T_{c})], \quad (11)$$

где  $\alpha_0$  определяется следующим уравнением:

$$\alpha_0 = 1 / \left[ 1 + \sqrt{\frac{3k\varepsilon T (1 - x_c)}{4\sigma_f a (1 - x_c - 2l_0^* N_c^{1/3})}} \right].$$
(12)

Степень кристалличности  $\alpha_c$  полимеров, содержащих структурные нерегулярности, связана с параметром  $\alpha_0$  соотношением  $\alpha_c = (1 - x_c^3)\alpha_0$ .

Подстановка (11) в выражение (8) позволяет получить зависимость *T<sub>melt</sub>* от температуры *T<sub>c</sub>* изотермической кристаллизации для модифицированных полимеров с низкий концентрацией некристаллизующейся компоненты:

$$T_{melt} = (T_{melt}^{0} + T_{c})/2.$$
(13)

Необходимо отметить, что такая простая зависимость температуры плавления *T<sub>mell</sub>* от температуры изотермической кристаллизации *T<sub>c</sub>* наблюдалась во многих экспериментах по плавлению гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности (см., например, [4]). 2. Влияние скорости нагревания на температуру плавления гибкоцепного полимера. Очевидно, что процесс плавления полимеров должен сопровождаться необратимыми эффектами. На это указывает, в частности, наблюдаемое в эксперименте (см., например, [3]) влияние скорости нагревания на температуру плавления гибкоцепного полимера. Поэтому при описании кинетики плавления гибкоцепного полимера будем исходить из термодинамики линейных необратимых процессов.

Так как термодинамический потенциал образования кристаллита в микрообласти в процессе плавления будет изменяться со временем, то удобно представить его в виде [5]

$$\Delta g = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T / T_{melt}^0) S l - T \Delta S_a(t).$$
(14)

Изменение конформационной энтропии  $\Delta S_a(t)$  аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, равное [2]

$$T\Delta S_{a0} = \sigma Sl / (L - l), \qquad (15)$$

в процессе плавления будет компенсироваться потоком энтропии в микрообласть. Очевидно, что компенсация возникшего в процессе кристаллизации обеднения конформационной энтропии аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, будет зависеть от скорости нагревания в окрестности фазового перехода и может оказаться полной или частичной. Поэтому скорость нагревания будет существенно влиять на температуру плавления гибкоцепного полимера.

В дальнейшем будем считать, что температура T(t), достигнутая в микрообласти к данному моменту времени t после начала процесса плавления, будет одинакова во всей микрообласти. Таким образом, мы предполагаем, что в процессе плавления гибкоцепного полимера внутри микрообласти выполняется равенство gradT = 0. Такое предположение реально ввиду микроскопичности размера микрообласти по сравнению с размером изучаемого образца. Тогда кинетика релаксации конформационной энтропии  $\Delta S_a(t)$  в процессе плавления будет определяться величиной потока l энтропии в микрообласть. Полагая время релаксации  $\Delta S_a$  гибкоцепного полимера равным  $\tau_c$ , нетрудно для потока энтропии записать выражение  $l = \Delta S_a / \tau_c$ . Тогда, согласно закономерностям термодинамики линейных необратимых процессов [6], уравнение для баланса конформационной энтропии примет вид

$$d\Delta S_a / dt = -\Delta S_a / \tau_c \,. \tag{16}$$

Решая уравнение (16), получим уравнение

$$\Delta S_a(t) = \Delta S_{a0} \exp(-t/\tau_c), \qquad (17)$$

описывающее кинетику релаксации изменения конформационной энтропии аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом, в процессе плавления гибкоцепного полимера.

Подставляя уравнение (17), с учетом формулы (15), в выражение (14), получим

$$\Delta g(t) = 2\sigma_f S + c\sigma_s \sqrt{S l} - \Delta h(1 - T / T_{mell}^0) Sl + [\sigma Sl / (L - l)] \exp(-t / \tau_c).$$
(18)

Подстановка формулы (18) в условия (6) после несложных преобразований приводит к соотношению

$$T_{melt}(t) = T_{melt}^{0} \left\{ 1 - \frac{2\sigma_f}{L^* \Delta h} \left[ 1 + \sqrt{\sigma / \sigma_f} \exp(-t / \tau_c)^2 \right] \right\},\tag{19}$$

описывающему кинетику плавления гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Выражение (19) с помощью соотношения (10) приводится к виду

$$T_{melt} = [T_{melt}^{0} (2\beta - 1) + T_c] / 2\beta, \qquad (20)$$

где

$$\beta(t) = [\alpha_0 + (1 - \alpha_0) \exp(-t/2\tau_c)]^2.$$
(21)

Заметим, что хотя уравнение (20) по форме совпадает с уравнением Гофмана–Фикса, но существенно отличается от него. Параметр  $\beta$ , в отличие от соответствующего параметра в уравнении Гофмана–Фикса, зависит от концентрации и объемной доли некристаллизующейся компоненты, а также, что очень важно, от скорости нагревания.

При высоких скоростях нагревания, когда выполняется условие  $t/\tau \le 1$  (напомним, что время *t* обратно пропорционально скорости нагревания), согласно выражению (21),  $\beta = 1$ . В этом случае температура плавления гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, описывается простейшим уравнением (13).

В случае бесконечно малых скоростей нагревания, когда выполнимо условие  $t/\tau \ge 1$ , как видно из соотношения (21),  $\beta = 1/\alpha_0^2$ . Тогда уравнение (20) примет вид

$$T_{melt} = [T_{melt}^0 (2 - \alpha_0^2) + \alpha_0^2 T_c]/2.$$
<sup>(22)</sup>

Уменьшение скорости нагревания, как следует из формул (20) и (21), приводит к возрастанию температуры плавления модифицированного гибкоцепного полимера. При этом температурный интервал, в котором находится температура плавления модифицированных гибкоцепных полимеров слабой концентрации некристаллизующейся компоненты, согласно соотношениям (13) и (22), определяется следующими граничными значениями:  $T_{melt1} = (T_{melt}^0 + T_c)/2$  и  $T_{melt2} = [T_{melt}^0 (2 - \alpha_0^2) + \alpha_0^2 T_c]/2$ . Можно сказать, что температурная точка плавления, которая должна наблюдаться для однокомпонентных низкомолекулярных соединений, в случае гибкоцепных полимеров, содержащих структурные нерегулярности, превращается в линию фазового перехода. При этом температурная ширина  $\Delta T_{melt} = T_{melt1} - T_{melt2}$  зависит от температуры изотермической кристаллизации и свойств изучаемого полимера и равна

$$\Delta T_{melt} = \frac{T_{melt}^0 - T_c}{2} \left(1 - \alpha_0^2\right).$$
(23)

3. Метод перколяции. Изучение кристаллического состояния модифицированных полимеров методом рассеяния рентгеновских лучей под большими утлами [4,7] указывает, что рост концентрации сшивок приводит к расширению рефлексов от различных кристаллических плоскостей. Это, по-видимому, связано с возникновением внутренних напряжений из-за наличия некристаллизующихся областей, приводящих к уменьшению размеров кристаллитов и препятствующих установлению как продольной, так и поперечной упорядоченности.

Рассмотрим процесс исчезновения дальнего кристаллического состояния в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Выделим вокруг каждой некристаллизующейся компоненты сферическую область радиуса

$$R = r + l^* / 2, (24)$$

где  $l^*(T)$  – критический размер кристаллического зародыша при заданной температуре *T*. В перекрывающихся сферических областях, как нетрудно видеть из выражения (24), при данной температуре *T* образование кристаллического состояния невозможно. Условие перекрытия сфер можно представить в виде

$$2R(T) = c / N_c^{1/3} . (25)$$

Условие (25) позволяет при заданной концентрации сшивок  $N_c$ определить температуру исчезновения дальнего кристаллического порядка в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности. Следует отметить, что вследствие статистического характера расположения некристаллизующихся компонент даже при c < 1 в системе будут существовать островки из перекрывающихся некристаллических сфер, пронизывающие весь образец, т.е. в полимерной системе присутствуют бесконечные некристаллизующиеся кластеры, препятствующие установлению дальнего кристаллического порядка. Критическая концентрация, необходимая для возникновения бесконечного некристаллизующегося кластера, препятствующего установлению дальнего кристаллического порядка в полимерах, согласно теории [8], определяется из условия

$$(4\pi/3)N_c(2R)^3 = B_c \approx 2.7.$$
 (26)

Если рассматривать процесс плавления как исчезновение в системе дальнего кристаллического порядка, то соотношение (25), совместно с условием (26), позволяет определить температуру плавления *T<sub>melt</sub>* гибкоцепных полимеров при заданной концентрации *N<sub>c</sub>* некристаллизующейся компоненты. В соответствии с условием (26), постоянную *с* в выражении (25) следует положить равной приблизительно 0,86.

В работе [9] получено выражение для критической толщины /\* кристаллического зародыша в гибкоцепных полимерах, содержащих структурные нерегулярности

$$l^* = \frac{\left[\left(1 + \alpha_0\right)^2 + 0.5\right]}{\left(1 + \alpha_0^2\right) + \alpha_0^2} l_0^*, \qquad (27)$$

где  $\alpha_0 = l_c / L^*$  определяется соотношением (12). Так как в выражении (27) множитель, содержащий параметр  $\alpha_0$ , является слабой функцией от температуры *T*, то в дальнейших вычислениях будем считать его постоянным и для простоты равным единице. Тогда для критической толщины кристаллического зародыша получим выражение

$$l^* \approx l_0^* = \frac{4\sigma_f T_{mell}^0}{\Delta h (T_{mell}^0 - T_{mell})} .$$
<sup>(28)</sup>

Подставляя (24) с учетом выражения (28) в условие (25) и учитывая, что c = 0,86, приходим к уравнению

$$T_{melt} = T_{melt}^{0} \left[ 1 - \frac{2\sigma_f N_c^{1/3}}{\Delta h(0,43 - rN_c^{1/3})} \right],$$
 (29)

описывающему зависимость температуры плавления модифицированных полимеров от концентрации  $N_C$  и объемной доли некристаллизующейся компоненты. Необходимо отметить, что, в частности, для статистически сшитых систем полученное выражение (29) дает более сильное занижение температуры плавления с ростом концентрации сшивок, чем это следует из теории Флори (см., например, [4]), и хорошо согласуется с экспериментом.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Гаспарян, С.Я.Френкель. Высокомол. соед. А, 39, 832 (1997).

2. Р.А.Гаспарян, М.А.Мартынов. Современное машиностроение, 2, 18 (2000).

3. Б.Вундерлих. Физика макромолекул, т.З. М., Мир, 1984.

4. Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. М.-Л., ИЛ, 1966.

- 5. Р.А.Гаспарян, В.Г.Баранов, С.Я.Френкель. Высокомол. соед. Б, 33, 916 (1991).
- 6. И.П.Базаров. Термодинамика. М., Наука, 1983.
- 7. М.А.Мартынов, К.А.Вылегжина. Рентгенография полимеров. Л., Химия, 1972.
- 8. А.А.Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. М., Наука, 1982.
- Р.А.Гаспарян, М.А.Мартынов. Термодинамика и кинетика кристаллизации полимеров, содержащих структурные нерегулярности. Сб. научн. трудов СПбИМаш., вып. 4, 22 (1996).

## ՎԵՐԱՓՈԽՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱԼՄԱՆ ՋԵՐՄԱԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

#### Ռ.Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Կ.Հ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ստացված է վերափոխված պոլիմերների հալման ջերմաստիճանի կախումն ինչպես իզոթերմային բյուրեղացման ջերմաստիճանից, այնպես էլ ոչ բյուրեղացող բաղադրամասի կոնցենտրացիայից և ծավալային մասից։ Ուսումնասիրված է տաքացման արագության ազդեցությունը հալման ջերմաստիճանի վրա։

# MELTING THERMOKINETICS OF MODIFIED POLYMERS

### R.A.GASPARYAN, K.A.MOVSISYAN

The dependence of the melting point of modified polymers on either the isothermic crystallization temperature or the volume fraction of the noncrystallizing component is obtained. The influence of the heating rate on the melting point is studied. It is shown that the obtained expression for the melting point, although coinciding formally with the Hofman–Fix equation, differs from that essentially. The parameter  $\beta$ , in contrast with the corresponding parameter in the Hofman–Fix equation, depends on the final degree of crystallity, as well as, which is very important, on the heating rate.
## բովանդակութցուն

Ա.Ժ.Մուրադյան, Վ.Ա.Պողոսյան. Ատոմային էներգիական մակարդակների բնա- կեցվածությունների կոլապսը և վերածնումը շնորհիվ սուպերպոզիցիոն	
համընքաց շարժման.	139
Ա.Յ.ԳԼորգյան. Պարուրային պարբերական միջավայրերի օպտիկական հատ-	
կությունները գերձայնային ալիքի առկայության դեպքում.	151
Ա.Գ.Սարգսյան, Զ.Ա.Թերներ, Գ.Է.Շահնազարյան, Վ.Մ.Յարությունյան, Վ.Մ.Առա-	
քելյայն, Ե.Գ.Զարգարյան, Կ.쿠.Բեգոյան. TiO2 և SrTiO3 հիման վրա մո-	
դիֆիկացված ֆոտոէլեկտրոդների սպեկտրալ բնութագրերը	163
<b>Յ.Վ.Ասրիյան, Ֆ.Վ.Գասպարյան, Ս.Վ.Մելքոնյան</b> . Չքվանտացնող մագնիսական դաշտի ազդեցությունը չայլասերված կիսահաղորդիչներում առաջացող 1/f	
աղմուկի վարքագծի վրա,	173
Ալ.Գ.Ալեքսանյան. Քվանտային կետերում էներգիայի փոխանցման պրոցեսները	
էներգիայի անճառագայք ռելաքսացիայի մեխանիզմներում.	178
Ա.Ս.Կուզանյան. Առաջընթաց շարժվող տակդիրի վրա համասեռ հաստությամբ	
նուրբ թաղանթների փոշենստեցման առանձնահատկությունները	182
<b>Յ.Յ.Արգարյան, Վ.Բ.Առաքելյան, Կ.Է.Կոսեմյան, Յ.Վ.Առաքելյան</b> . Պոտենցիալի	
բաշխումը թաղանթ – էլեկտրոլիտի լուծույթ բաժանման սահմանում	191
<b>Ռ.Ա.Գասպարյան, Կ.Գ.Մովսիսյան</b> . Վերափոխված պոլիմերների հալման ջերմա-	
կինետիկան	198

## CONTENTS

A.Zh.Muradyan, V.A.Poghosyan. Collapse and revival of atomic energy level populations due to the superposition translational motion.	139
A.H.Gevorgyan. Optical properties of helical periodic media in the presence of	
hypersonic waves	151
A.G.Sarkisyan, J.A.Turner, G.E.Shahnazaryan, V.M.Aroutiounian,	
V.M.Arakelyan, Y.G.Zargaryan, K.H.Begoyan. Spectral characteristics	
of modified photoelectrodes made of TiO <sub>2</sub> and SrTiO <sub>3</sub>	163
H.V.Asriyan, F.V.Gasparyan, S.V.Melkonyan. Influence of a non-quantizing magnetic field on the behavior of the low-frequency 1/f noise in non-	
degenerate semiconductors.	173
Al.G.Alexanian. Processes of energy transmission in mechanisms of nonradiative	
energy relaxation in quantum dots.	178
A.S.Kuzanyan. Peculiarities of deposition of homogeneous in thickness thin	
films on a translationally-motioned substrate.	182
H.H.Abgaryan, V.B.Arakelyan, K.E.Kosemyan, H.V.Arakelyan. Distribution	
of potential on the membrane - electrolyte solution interface.	191
R.A.Gasparyan, K.A.Movsisyan. Melting thermokinetics of modified polymers.	198

## СОДЕРЖАНИЕ

1300 pp.

<b>А.Ж. Мурадян, В.А.Погосян</b> . Коллапс и возрождение населенностеи атомных энергетических уровней из-за суперпозиционного поступательного движения.	139
А.А.Геворгян. Оптические свойства спиральных периодических сред при наличии гиперзвуковой волны.	151
А.Г.Саркисян, Дж.А.Тернер, Г.Э.Шахназарян, В.М.Арутюнян, В.М.Аракелян, Е.Г.Заргарян, К.Г.Бегоян. Спектральные харак- теристики модифицированных фотоэлектродов на основе TiO <sub>2</sub> и SrTiO <sub>3</sub> .	163
<b>Г.В.Асриян, Ф.В.Гаспарян, С.В.Мелконян</b> . Влияние неквантующего магнитного поля на поведение 1/ <i>f</i> шума в невырожденных полупроводниках.	173
Ал.Г.Алексанян. Процессы передачи энергии в механизмах безыз- лучательной релаксации энергии в квантовых точках	178
А.С.Кузанян. Особенности напыления однородных по толщине тонких пленок на перемещающуюся поступательно подложку	182
<b>Г.А.Абгарян, В.Б.Аракелян, К.Э.Косемян, А.В.Аракелян</b> . Распределение потенциала на границе раздела мембрана – раствор электролита.	191
<b>Р.А.Гаспарян, К.А.Мовсисян</b> . Термокинетика плавления моди- фицированных полимеров.	198

Тираж 150. Сдано в набор 5.04.2003. Подписано к печати 29.04.2003. Печ. л. 4,5. Бумага офсетная. Цена договорная. Типография НАН РА. 375019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.