

determination of ultra trace Bi (III), In(III), Tl(III) in water samples by ion-pairs of metal-2-naphthoate complexes and tetrabutylammonium ion / *Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee* // Bull. Korean Chem.Soc. – 2002. – Vol. 23, № 10. – P. 1381 – 1388. **20.** *Lu Y.-J.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // Talanta. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. **21.** *Lu Y.-J.* The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation / [*Y.-J. Lu, Y.-S. Wang, Y. Xiong, X.-H. Zhu*] // Fresenius J. Anal. Chem. – 2001. – Vol. 370. – P. 1071 – 1076. **22.** *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю.Ю. Лурье* – М.: Химия, 1984. – 448 с.

Поступила до редколегії 22.03.10

УДК 543.426

О.М. ОГУРЦОВ, докт. ф.-м. наук, **О.М. БЛИЗНЮК**, канд. техн. наук,
Н.Ю. МАСАЛІТІНА, аспірант, НТУ "ХПІ", м. Київ, Україна

КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ НАКОПИЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ В РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ

Запропонована кінетична модель процесу формування точкового дефекту внаслідок релаксації електронних збуджень в конденсованих системах. Проведений аналіз дозових кривих інтенсивності смуг люмінесценції в кристалах інертних елементів. Одержані значення характеристичних кінетичних констант добре узгоджуються з відомою ієрархією процесів релаксації електронних збуджень.

Kinetic model for the process of point defect formation induced by electronic excitation relaxation in condensed systems is proposed. The analysis of dose curves of intensity of noble crystal luminescence bands was made. The determined characteristic kinetic constants are found to be in good agreement with known hierarchy of electronic excitation relaxation processes.

Вступ. Серед численних технологій обробки матеріалів однією з найбільш гнучких та адаптовуваних є радіаційна технологія модифікації кристалічної структури опроміненням струменями частинок з низькими енергіями [1]. Нагальність інтеграції до сучасного виробництва цієї технології потребує розробки дистанційних неруйнуючих безперервних аналітичних методів контролю відповідних технологічних процесів. У той же час проблема

кінетичного контролю модифікації складу й мікроскопічної структури речовин є однією із центральних проблем аналітичної хімії твердого тіла [2]. Особливо слід відзначити клас ван-дер-ваальсових кристалів, серед яких модельними є атомарні кристали інертних елементів, технологічне використання яких наразі тільки починається, але спектроскопічні характеристики радіаційно-індукованих процесів у яких вже досить докладно досліджені [3]. У попередніх публікаціях були описані люмінесцентні смуги, що використовувались для аналізу [4] (рис. 1), детальна схема установки для вирощування та дослідження кріокристалів [5], та кінетична модель накопичення дефектів внаслідок автолокалізації екситонів [6].

В статті пропонується аналітичний кінетичний метод контролю процесу утворення точкових дефектів, що індуквані локалізацією електронних збуджень, та наводиться застосування цього методу для модельної системи – ван-дер-ваальсових атомарних кріокристалів інертних елементів.

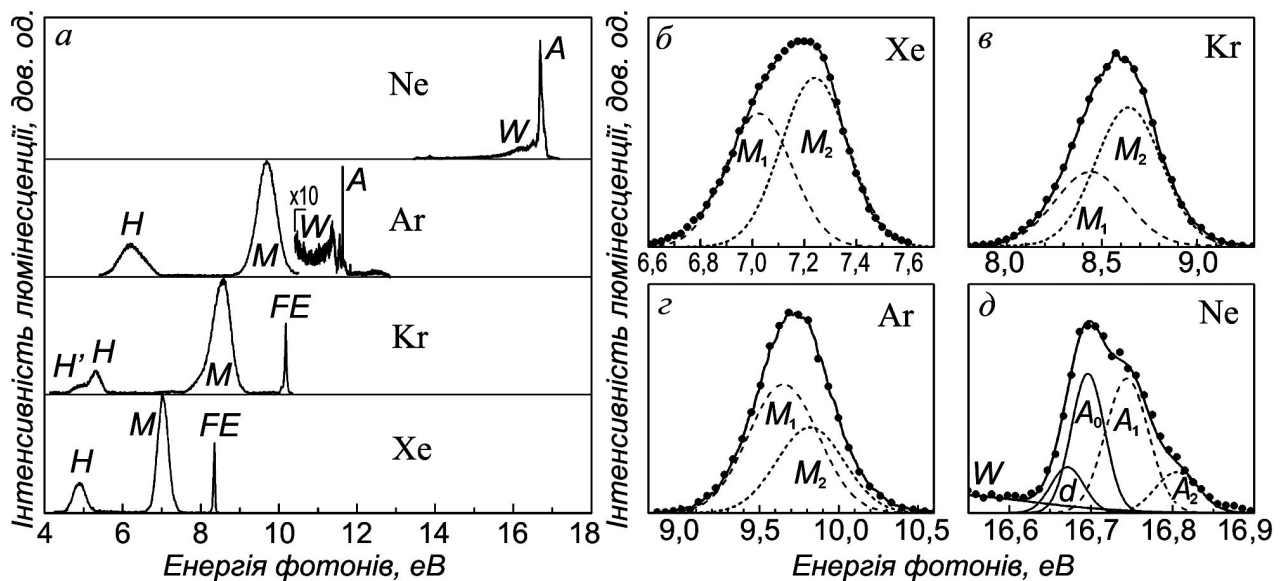


Рис. 1. Люмінесценція атомарних кріокристалів та внутрішня структура смуг

Математична модель. Процес утворення та накопичення точкових дефектів будемо розглядати як комбінацію трьох різних процесів [4, 6]:



Як показано у попередніх публікаціях [4, 6, 7] ці процеси відображають локалізацію мобільного збудження, E , з константою швидкості k_1 на центрі

захоплення, T , і формування збудженого метастабільного локального центру MTE , який можна розглядати як метастабільний короткоіснуючий дефект ґратки. Радіаційний розпад короткоіснуючого MTE -центру або повертає ґратку у вихідний стан з константою швидкості k_{-1} , або формує постійний дефект D (пару Френкеля) з константою швидкості k_2 . Передбачається, що низька інтенсивність стаціонарного опромінення створює низьку постійну концентрацію мобільних збуджень, N_0 , що є набагато меншою концентрації центрів захоплення, $n_T \ll N_0$, і на початку опромінення n_T може вважатися постійною. Тоді з кінетичного рівняння $dn_T/dt = k_{-1}n_{MTE} - k_1n_en_T$ можна визначити константу $B_1 = k_{-1}/k_1 = n_en_T(n_{MTE})^{-1}$, і, з огляду на те, що електронні збудження можуть бути або вільними, або локалізованими, $N_0 = n_e + n_{MTE}$, отримати $dn_D/dt = B_2$, де $B_2 = k_2N_0n_T(B_1 + n_T)^{-1}$ є постійною величиною. Таким чином, на початковому етапі опромінення (коли концентрація дефектів n_D мала) концентрація дефектів зростає лінійно з часом, $n_D = B_2 \cdot t$, але при $t \rightarrow \infty$ здійснюється насичення дозових кривих і залежність інтенсивності люмінесценції "дефектних" смуг від часу в умовах стаціонарного опромінення може бути представлена у вигляді

$$I(t) = I_1(0) + K \cdot t \cdot (L + t)^{-1}, \quad (2)$$

де $I_1(0)$ – початкова інтенсивність "дефектної" люмінесценції внаслідок того, що $n_D \neq 0$ при $t = 0$; $K = k_2N_0$ – значення $(I_1(t) - I_1(0))$ при $t \rightarrow \infty$; $L = (k_{-1} + k_2)/(k_1B_2)$ – характеристичний параметр зразку.

Застосування методу. В люмінесценції атомарних кристалів "дефектними" є смуги M_1 у Хе (рис. 1(б)), Кг (рис. 1(в)) та Аг (рис. 1(г)), та смуга A_1 у Не (рис. 1(д)) [3]. Дозові криві при $T = 5$ К для смуг M_1 у Хе та A_1 у Не при збудженні монохроматичними фотонами з енергіями, відповідно, $h\nu = 9.15$ еВ, та $h\nu = 20$ еВ (що нижче за енергію забороненої зони E_g) представлені на рис. 2(а). Апроксимація експериментальних даних згідно з (2) дає значення характеристичних констант $K_{\text{Хе}} = 1,6$, $K_{\text{Не}} = 0,6$, $L_{\text{Хе}} = 2,4 \cdot 10^3$ с, $L_{\text{Не}} = 1,4 \cdot 10^4$ с, що добре узгоджується з загальним зростанням ефективності дефектоутворення у послідовності Хе, Кг, Аг, Не [3].

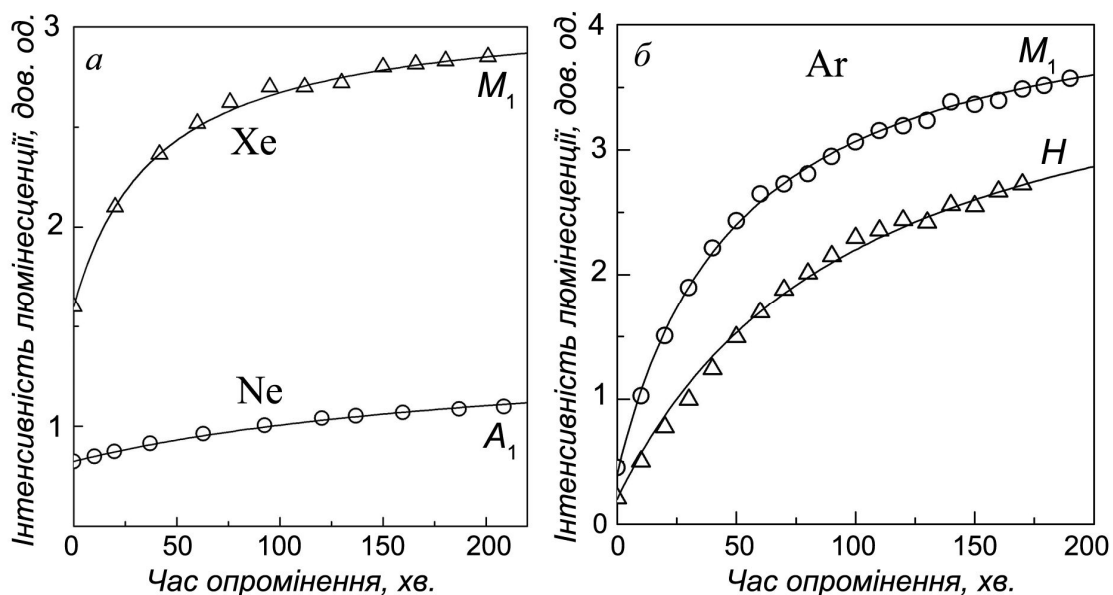


Рис. 2. Дозові криві інтенсивності люмінесцентних смуг

Інший експеримент був проведений з криоцисталами Ar під опроміненням фотонами з енергією $h\nu = 14.5$ eV ($h\nu > E_g$) при $T = 20$ К. В цьому випадку на додаток до екситонів також збуджуються електрони та дірки. Автолокалізація дірок призводить до появи у спектрах люмінесценції смуг H (рис. 1(a)), інтенсивність яких також залежить від дефектності кристалу [3].

На рис. 2(б) представлена еволюція внаслідок опромінення інтенсивності смуг M_1 і H та апроксимація експериментальних даних за формулою (2). Для даного кристалу ця апроксимація дає значення характеристичних констант $L_M = 50$ с та $L_H = 100$ с, що демонструє більшу стабільність іонного збудженого ексимерного центру $(Ar_2^+)^*$ відносно до нейтрального ексимерного центру Ar_2^* та підтверджує припущення щодо заселення іонних центрів як під час автолокалізації екситонів, так і внаслідок процесу електрон-діркової рекомбінації. Запропонований метод може бути використаний також для аналізу більш складних процесів, наприклад, формування дефектної фази внаслідок автолокалізації екситонів [6, 7].

Висновок. Застосування кінетичного аналізу процесу накопичення дефектів у атомарних криоцисталах дозволило визначити значення параметрів кінетики дефектоутворення та відносну стабільність локалізованих центрів різного типу. Такий підхід дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію кристалів та може бути використаний при розробці дистанційного безперервного аналітичного методу контролю стану зразків у радіаційній технології модифікації структури кристалів опроміненням.

Список літератури: 1. *Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham.* – Cambridge: University Press, 2001. – 520 p. 2. *Перес-Бендито Д.* Кинетические методы в аналитической химии / *Д. Перес-Бендито, М. Сильва.* – М.: Мир, 1991. – 395 с. 3. *Огурцов А.Н.* Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / *А.Н. Огурцов.* – Х.: НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с. 4. *Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk // Low Temp. Phys.* – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689 – 693. 5. *Огурцов А.Н.* Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в кристаллах / *Огурцов А.Н.* // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39 – 48. 6. *Огурцов О.М.* Радіаційна технологія модифікації структури кристалів опроміненням. Моделювання кінетики накопичення дефектів / *О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна* // Хім. пром. України. – 2009. – № 4. – С. 10 – 13. 7. *Masalitina N.Yu, Evidence of defect phase formation in photoirradiated solid Xe: Steady-state kinetic study / N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov // HASYLAB Jahresbericht 2006.* – Hamburg: DESY, 2007. – P. 879 – 880.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 621.926.4

С.А. ОПАРИН, канд. техн. наук, **П.И. СОРОКА**, докт. техн. наук,
ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕЛЬНИЦЕ УДАРНО-ОТРАЖАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

В роботі наведені дослідження по впливу технологічних параметрів процесу тонкого подрібнення рослинних матеріалів на ефективність роботи ударно-відбивного млина. Встановлено залежності дисперсності продукту від масового співвідношення матеріалу до повітря. Показано, що більш висока дисперсність продукту досягається в ударно-відбивних млинах з горизонтальним розміщенням ротора.

Researches on influence of process technological parameters of fine crushing vegetative materials on effectiveness of a shock - reflective mill are resulted in article. Dependence of dispersity on ratio of a material to air is established. Higher dispersity is shown to be achieved in shock-reflective mills with a horizontal arrangement of a rotor.