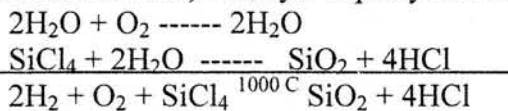


ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕРМООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРГОВАНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАХИСТУ ІНФОРМАЦІЇ

На окремих стадіях технологічного ланцюга виготовлення певних засобів захисту інформації є ефективним застосування коагулянтів та сорбентів. З метою визначення ефективних способів та режимів регенерації сорбуючих поглинувачів внаслідок чого зберігається можливість багаторазового використання сорбента із збереженням високих його адсорбційних властивостей, авторами вивчались фізико-хімічні властивості високодисперсійних об'єктів — SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , зокрема досліджувались їх термоелектричні та термооптичні характеристики.

Об'єкти представляють собою коагульовані окисли кремнію, алюмінію та титану відповідно, в формі кулеподібних частинок, діаметр яких в середньому коливається від 10 до 20 нм. Так аеросил (SiO_2) отримується внаслідок гідролізу чотирьоххлористого кремнію (кремнієвої кислоти) в полум'ї гримучого газу.



Аеросил продукується промислово з питомою поверхнею $50 \div 400 \text{ м}^2/\text{гр}$. Так при питомій поверхні продукту $200 \text{ м}^2/\text{гр}$ один його грам містить $\approx 10^{17}$ частинок. Аеросил має рентгеноаморфну структуру, що є основним поясненням його нешкідливості, тобто високодисперсійна кремнієва кислота-аеросил не визиває силікозу. Багаточисельні висновки з даного питання, зроблені в Німеччині та США, підтверджують цей факт.

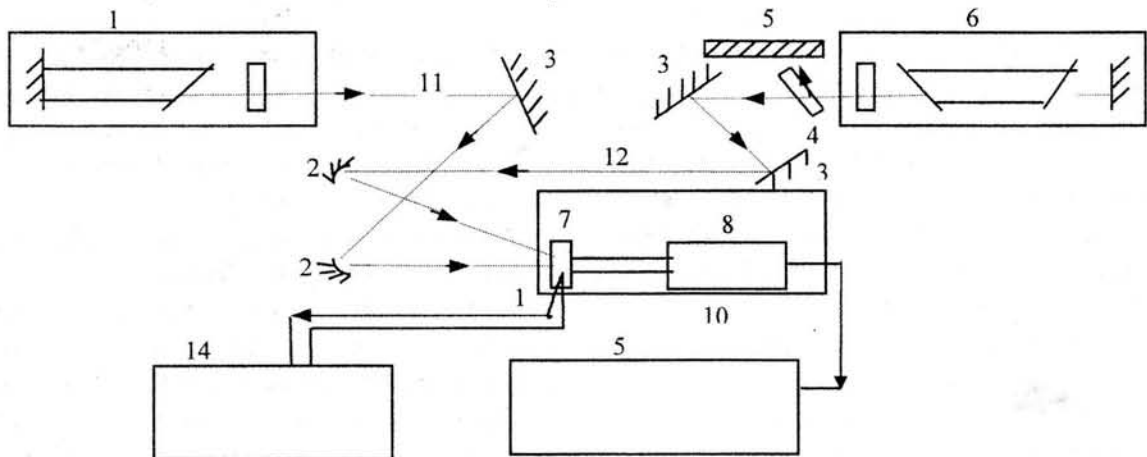
Принцип дії як високоефективного сорбента пов'язаний з тим, що частинки кремнієвої кислоти на зовнішній і частково на внутрішній поверхні мають силанольні групи. Ці SiOH -групи взаємодіють одна з одною, утворюючи при цьому водневі зв'язки. При незначній механічній, термічній, чи оптичній дії водневі зв'язки (відносно не надто міцні) розпадаються, після закінчення дії спостерігається відтворення водневих місточків. Це явище називається токсикотропністю і в значній мірі залежить від типу зовнішнього середовища. Ця властивість дозволяє широко застосувати SiO_2 в якості ефективного коагулянта при виробництві різних полімерів в хімічній промисловості. Проте SiO_2 нарівні з Al_2O_3 і TiO_2 є також і ефективним сорбентом. Так аеросил може поглинати вологу в кількості, рівній 40 ваговим процентам, причому молекули води розташовуються одна над одною в декілька шарів. При цьому гібітус сухого порошка не втрачається. Як після "повного прожарювання" (повної втрати OH -груп при температурі 1100°C) так і гідрофобізований аеросил (SiOH -групи замінені на кремнійорганічні залишки) не адсорбує воду. Саме виключно на силанольних групах поверхні кремнієвої кислоти-аеросила і розташовуються молекули води, від концентрації яких і залежить ефективність вологопоглинання.

Результати експериментальних досліджень термооптичних процесів в об'ємі і на поверхні високодиспергованих систем — SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 під дією потужного лазерного випромінювання наведено в даній роботі.

Під час вивчення теплових параметрів використовувались експериментальні дані (мал. 2, 3, 4, 5, 7, 8), отримані на установках, зображених на малюнках 1, 6. Установка для дослідження теплових параметрів по зміні сигналу ЕРС наведеної поляризації зображена на мал. 1. До її окладу входять: імпульсний - 1, та неперервний - 6 CO_2 -лазери, система плоских - 3 та фокусуючих - 2 дзеркал, а також зразок 7 з попереднім підсилювачем 8 і системою реєстрації 9. Імпульсний CO_2 -лазер 1, описаний в [2], використовується в якості джерела

потужного ($Ei \approx 0,2 \text{ Дж}$, $\tau \approx 150 \text{ нс}$) зонduючого променя накачки 11, під дією якого виникає ЕРС наведеної поляризації в досліджуваному зразку 7. Зразок 7 представляв собою таблетку високодиспергованого матеріалу розміром $\approx (0,5 \times 5 \times 10) \text{ мм}^3$ (тиск пресування $\approx 200 \text{ кгс/см}^2$) з двома плоскими мідними електродами на відстані $\approx 1 \text{ мм}$ між ними, які також запресовані в таблетці, сигнал з яких поступає на вхід попереднього підсилювача 8 (вхідний опір 100 МОм). З попереднього підсилювача сигнал подається на систему реєстрації 9. Зразок з попереднім підсилювачем екрановані від зовнішніх електромагнітних наводок екраном 10 (циліндр, набраний із феритових кілець).

Після проходження оптичної системи формування (плоского дзеркала — 3, фокусууючого — 2) зонduючого пучка питома щільність потужності ($P_{num.}$) на поверхні зразка 7 сягає $\approx 50 \text{ МВт/см}^2$. У всіх експериментах використувалось випромінювання імпульсного лазера на лінії P18 I-ї основної полоси ($00^0_1 - 10^0_0$). Стаціонарний нагрів таблетки і підтримка термодинамічної рівноваги при заданій температурі здійснювалися променем 12 неперервного серійного CO_2 -лазера ИЛГН-704 ($P_{cp.} \approx 50 \text{ Вт}$), який плоским - 3 і фокусууючим - 2 дзеркалами направлявся на зразок 7. При цьому промінь 11 імпульсного лазера і промінь нагріву 12 неперервного лазера перетинались на участку поверхні досліджуваної таблетки. Енергія нагріву променя 12 регулювалась поділювачем 4 і частково акумулювалась масивним екраном-поглиначем 5. Температура зразка 7 контролювалась термопарою (хромель-алюмель) 13 з індикацією на вольтметрі 14.



Мал. 1 Схема вимірювань залежності $U_c(\text{ЕДС}) = f(T)$ для таблеток: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 .

1 — ТЕА CO_2 -лазер ($\tau \approx 150 \text{ нс}$, $Ei \approx 0,2 \text{ Дж}$, лінія P18 I-ї основної полоси — $00^0_1 - 10^0_0$) [2]; 2 — фокусууючі дзеркала ($F \approx 32 \text{ см}$); 3 — плоскі (мідні) дзеркала; 4 — поділювач променя нагріву; 5 — екран (поглинач відіораной енергії); 6 — неперервний CO_2 -лазер — ИЛГН-704 ($P_{cp.} \approx 50 \text{ Вт}$); 7 — досліджуваний зразок (таблетка з електродами, тиск пересування — 200 кгс/см^2 , $P_{num.} = 50 \text{ МВт/см}^2$); 8 — попередній підсилювач; 9 — блок реєстрації (на базі С8-12); 10 — захисний екран від зовнішнього ЕМ-випро-мінювання; 11 — зонduючий промінь (імпл. лазера); 12 — промінь нагріву (неперервного лазера); 13 — термопара (хромель-алюмель); 14 — вольтметр В7-21.

Під час експериментів спостерігались коливання і навіть руйнування таблетки досліджуваного матеріалу під дією імпульсів випромінювання ТЕА CO_2 -лазера з питомою щільністю потужності $P_{num.}$ від 1 до 100 МВт/см^2 .

Один із механізмів виникнення імпульсів тиску пов'язаний з імпульсом віддачі нагрітого матеріалу, діючого на мішень під час викиду речовини (абляції). Так при дії імпульсу випромінювання з щільністю потужності, що перевищує порогові значення, тонкий приповерхневий шар швидко розігрівається і випаровується, формує на поверхні мішені

імпульс тиску, параметри якого можуть бути визначені із числового рішення системи газодинамічних рівнянь, які описують процес руху продуктів руйнування [3]:

$$\frac{d\rho_n}{dt} + \frac{d}{dz}(\rho_n v_n) = 0$$

$$\frac{d}{dt}(\rho_n v_n) + \frac{d}{dz}(P_n + \rho_n v_n^2) = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(\rho_n E_n + \frac{\rho_n v_n^2}{2}\right) + \frac{d}{dz}\left[\rho_n v_n\left(E_n + \frac{v_n^2}{2} + \frac{P_n}{\rho_n}\right)\right] = \frac{dq}{dz},$$

де P_n , ρ_n , v_n — тиск, густина і швидкість випаровуваного матеріалу на межі з поверхнею мішені;

E_n — внутрішня енергія парів продуктів руйнування;

q — щільність потоку теплоти, яка переноситься завдяки теплопровідності;

$\frac{P_n}{\rho_n}$ — ізотермічна швидкість звуку.

Під час експериментів при $P_{num.} > 10 \text{ МВт/см}^2$ створювались умови для сублімації матеріалу із поверхні таблетки і спостерігався факел — хмара ерозійних парів речовини таблетки. При збільшенні щільності потужності від 10 до 60 МВт/см² (порогу руйнування таблетки) колір факелу змінювався від темно-червоного, жовтого, до голубого, що говорить про короточасний ріст температури і появу плазми. Тиск плазми на фронті абляції [4]:

$$P_a = \frac{2}{4^{\frac{1}{3}}} J^{\frac{2}{3}} \rho_n^{\frac{1}{3}} \approx (12 \text{ Мб } \Phi) \left(\frac{P_{num}}{10^{14} \text{ Вт/см}^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1 \text{ мк м}}{\lambda} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\langle A \rangle}{2\langle Z \rangle} \right)^{\frac{1}{3}},$$

де $\langle Z \rangle$ — середнє значення заряду іона ≈ 1 ;

$\langle A \rangle$ — середнє масове число ядер мішені ≈ 60 .

Використовуючи вищенаведене емпіричне співвідношення отримано наближення значення тиску абляції: $P_a \approx 500 \text{ бар}$ для $P_{num.} = 50 \text{ МВт/см}^2$. Сила тиску діє на протязі $\tau_i = 150 \text{ нс}$ на площу $\approx 1 \text{ мм}^2$ (розмір фокусного плями). Таким чином тиск абляції на мішень (таблетку) залежить від речовини мішені, величини інтенсивності $P_{num.}$ і довжини хвилі λ лазерного пучка.

Світловий тиск на мішені, згідно співвідношення Максвелла-Бертолі:

$$P_c = \left(\frac{P_{num}}{c} \right) (1 + R),$$

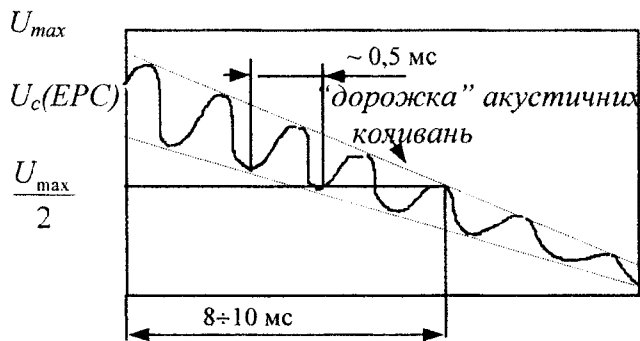
де P_c — світловий тиск;

$P_{num.}$ — питома щільність потужності $\left(P_{num.}^{\max} = 100 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}; P_{num.}^{\min} = 1 \frac{\text{МВт}}{\text{см}^2} \right)$;

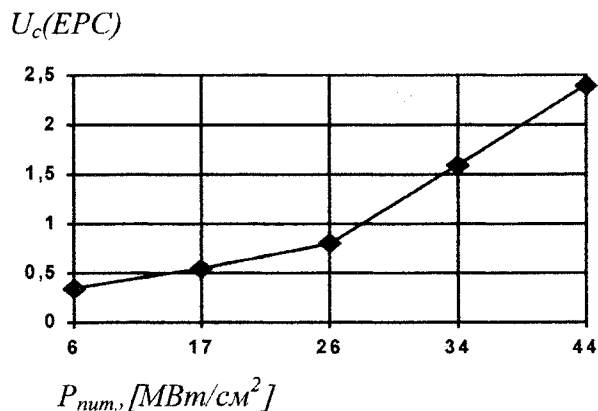
R — коефіцієнт відбиття (вважаємо $R \approx 0$, оскільки поверхня дифузна і речовина має великий коефіцієнт поглинання).

Отримані значення — $P_c^{\max}(P_{num}^{\max}) \approx 0,036 \text{ ат}$ $P_c^{\min}(P_{num}^{\min}) \approx 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ ат}$ доводять той факт, що тиск створюється саме завдяки абляції, оскільки $P_a \gg P_c^{\max} > P_c^{\min}$.

Під дією лазерних імпульсів генерувався звук, утворювались кратери (внаслідок викиду речовини з таблетки), а також спостерігався факел світіння із спектром випромінювання, залежним від енерговкладу. Зокрема при значеннях $P_{num.} \leq 10 \text{ МВт/см}^2$ спостерігалось світіння червоного кольору, при збільшенні ($P_{num.} \geq 50 \text{ МВт/см}^2$) світіння набувало блакитного кольору. Горіння оптичного факелу, тобто *світлової дефлагації* [5] підтримується за рахунок лазерного енерговкладу в коливальні ступені свободи молекул води, десорбованої з поверхні таблетки. Згідно думки авторів [5] при значеннях $P_{num.} > 10 \text{ МВт/см}^2$ створюються умови для суттєвої коливальної нерівноваги в парах десорбованої води. При збільшенні інтенсивності випромінювання (під час експериментів значення $P_{num.}$ сягало значень $\approx 100 \text{ МВт/см}^2$ — після першого імпульсу проходило повне руйнування таблетки, оскільки поріг руйнування $\approx 60 \text{ МВт/см}^2$) в результаті значної нерівноваги відбувалася фотодисоціація води і вибитої з таблетки речовини. Спостерігалось також блакитно-фіолетове випромінювання плазми, утвореної з продуктів поверхневого викиду, які створюють (згідно вищенаведеної оцінки) тиск на фронті абляції, що і проводить до руйнування таблетки [6].



Мал.2 Осциляції сигналу наведеної поляризації $U_c(EPC)$, обумовлені тепловими ударними хвилями (таблетка із Al_2O_3 , $d_{\text{табл.}} \approx 1 \text{ мм}$).



Мал.3 Залежність глибини осциляції $U_{osc.}$, обумовлених тепловими ударними хвилями, від питомої щільності потужності ($P_{пит.}$).

Аналізуючи результати вимірювання (мал. 2, 3) для лазерних імпульсів довжиною $\tau_i \sim 150 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ можливо припустити, що за час порядку довжини імпульсу вільні носії струму матеріалу таблетки, поглинаючи фотони, багаторазово співударяються як між собою, так і з фоновими ґратки. При цьому енергія, що поглинається носіями, розподіляється між ними і передається ґратці.

Таким чином, можна зробити припущення, що частина енергії імпульсного лазера миттєво переходить в тепло в тій точці, де випромінювання поглинулось. Енергія розподіляється настільки швидко, що в часовому масштабі імпульса ТЕА CO_2 -лазера можливе існування локальної (в розмірах пята променя на таблетці) рівноваги на протязі всього імпульсу, а тому доцільно скористатися поняттям температури і застосувати рівняння для теплового потоку в межах одновимірної задачі:

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\chi} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{A(z,t)}{K},$$

де T — температура, що є функцією координати z (по товщині таблетки) і часу t ;

χ — коефіцієнт теплопровідності;

K — коефіцієнт теплопровідності;

A — кількість тепла, що виділяється в одиниці об'єму за одиницю часу, яке залежить від координати z і часу t .

Для випадку, коли коефіцієнт поглинання речовини великий (високодисперговані сорбенти: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 мають великий коефіцієнт поглинання) і форма імпульсу міняється з часом, а промінь має, відносно великі поперечні розміри і інтенсивність в ньому однорідна в просторі, рішенням рівняння є:

$$T(z,t) = \int_0^t \int_{z'} \frac{F(\tau)}{F_0} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial T'(z',t-\tau)}{\partial z'} dz' d\tau,$$

де $F(\tau)$ — помножена на $(1-R)$ інтенсивність випромінювання, подаючого на поверхню;

R — коефіцієнт відбиття;

T' — розв'язок рівняння теплопровідності для випадку імпульсу прямокутної форми при щільності поглинаючого потоку F_0 ;

z' — координата для вказаного імпульсу.

Числові розрахунки показують, що нагрів проходить дуже швидко, температура стає максимальною через деякий час після того як потужність лазерного випромінювання досягає максимуму, а потім дещо повільніше спадає. В центрі пята фокусованого пучка на поверхні швидкість росту температури [7] сягає близько 10^{10} град/сек. Нагрів сильно локалізований. Градієнти температури сягають значень близько 10^6 град/см. Для різних потоків енергії існують різні режими нагрівання речовини, а відповідно і випаровування. Так для потоків $(1 \div 10) \text{ МВт/см}^2$ (реалізувались на установці, зображеній на мал.1) і речовин з великим поглинанням (наш випадок) є припущення, що перехід в газоподібний стан і викид частинок відбувається шляхом різкого розширення (теплові ударні хвилі) під дією теплового тиску. Наявність великих градієнтів температур по товщині таблетки (координата z) при поглинанні лазерного випромінювання на поверхні, спонукає до утворення сильних хвиль тиску в речовині мішені, так званого *термомеханічного (термопружного)* ефекту. Суть ефекту в тому, що тонкий приповерхневий шар поглинає випромінювання, при цьому внутрішня енергія різко зростає. Нагрітий шар розширюється внаслідок теплового розширення речовини. У разі повільного поглинання тепла розширення відбувається таким чином, що в сусідніх шарах зразка тиск встигає вирівнюватись і ударна хвиля не утворюється — проходить звичайне теплове розширення матеріалу. Коли ж тепла енергія виділяється досить швидко, тобто:

$$\tau_i \ll \frac{1}{\alpha^2 \chi},$$

де α — коефіцієнт поглинання випромінювання;

$\frac{1}{\alpha^2 \chi}$ — характерний час теплопровідності;

τ_i — довжина імпульсу випромінювання ($\tau_i \approx 150$ нс),

то можливий приріст тиску, який описується рівнянням [4]:

$$\frac{\partial^2 P'}{\partial z^2} - \frac{1}{c_o^2} \frac{\partial^2 P'}{\partial t^2} = -\rho_o \beta \frac{\partial^2 T}{\partial t^2},$$

де T' — приріст температури;

β — температурний коефіцієнт об'ємного розширення речовини;

c_o — адіабатична швидкість звуку (за час $t = \tau_i$ енергообміну мішені з навколишнім середовищем, фактично, не відбувається);

P' — приріст тиску;

ρ_o — врівноважена густина матеріалу мішені ($\rho_o = 2,5$ г/см² [8]).

З вищевказаного рівняння видно, що нестационарний нагрів зразка спричиняє до утворення хвилі стиснення, що розповсюджується в ньому. При використанні імпульсного ТЕА СО₂-лазера в таблетці (зразку) спостерігались осциляції (коливання значення сигналу наведеної поляризації, що обумовлені хвилями стиснення — пружного напруження).

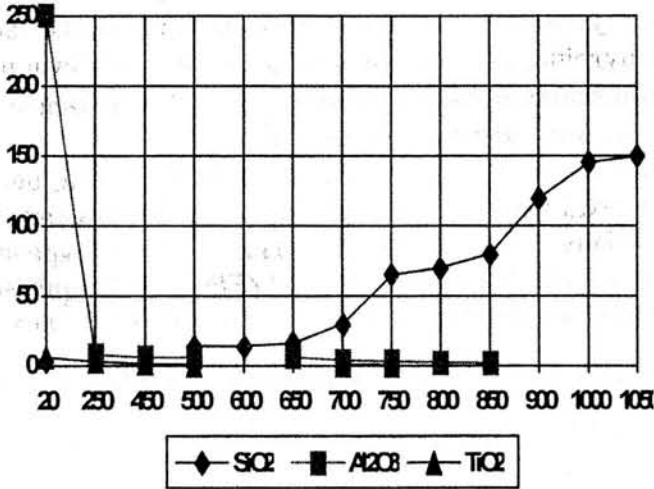
За даними вимірювань (мал. 2) видно, що вершина імпульса відгуку промодульована затухаючими коливаннями з періодом повторення $\sim 0,5$ мс.

Цей ефект пояснюється тим, що від опроміненої поверхні по товщині зразок (вдоль напрямку зондуючого променя 11 (мал. 1)) розповсюджувалась хвиля стиснення. При досягненні протилежної поверхні вона відбивалась у вигляді хвилі розрідження. Період хвилі залежить від товщини зразка, щільності (тиску пересування), типу речовини.

На мал. 3 приведена залежність амплітуди хвилі стиснення (осциляцій) від питомої щільності потужності. Видно, що при збільшенні P_{num} величина осциляцій (амплітуда хвилі) збільшується. При певній питомій щільності потужності ($P_{num} \geq 50$ МВт/см²) амплітуда хвилі стиснення-розрідження перевищувала критичну, внаслідок чого зразок руйнувався. Стадія стиснення відповідає приходу термомеханічної ударної хвилі, утвореної в результаті поглинання лазерного імпульсу і напруження розтягнення (хвилі розрідження) виникає при відбитті хвилі. За оцінкою авторів [7] для значень імпульсів близьких до тих, що використовувались в експерименті, максимальна напруженість розтягання (критична) в склі сягає $\sim 10^6$ дин/см². В роботі [9] приводяться дані експериментів по акустичному детектуванню руйнувань оптичних елементів (малий коефіцієнт поглинання випромінювання), що виникають під дією випромінювання імпульсного ТЕА СО₂-лазера. Вимірювання проводились для монокристалів *ZnSe*, *BaF₂*, *GaF₂* при взаємодії імпульсів ($E_i \sim 120$ мДж, $\tau_i \sim 55$ нс) з поверхнею оптичних вікон, виготовлених із вищевказаних матеріалів. Автори фіксували відбиття звукових хвиль. Період коливання при цьому складав ≈ 2 мкс і визначався із співвідношення: $T^* = L/V_a$, де L — товщина зразка; V_a — швидкість акустичних коливань в матеріалі.

На мал. 4 приведені температурні залежності електричного сигналу $U_c(EPC)$, знятого з електродів досліджуваних зразків. Так для таблеток, виготовлених з високодисперсійного (марка А-175) кремнезему (*SiO₂*) із збільшенням температури нагріву променем 12 (мал. 1) $U_c(EPC)$ збільшується.

$U_c(ЕДС), [мВ]$



$T, ^\circ C$

Мал.4 Залежність $U_c(ЕДС) = f(T)$.

Згідно рівняння Річардсона:

$$j = WT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right),$$

де j — щільність струму електронів;

φ — робота виходу поверхні;

T — температура;

k — постійна Больцмана;

W — постійна речовини зразка.

Так в роботі [10] при опроміненні імпульсами лазера на іонах Nd^{3+} з $P_{num.} \leq 10 \text{ МВт/см}^2$ спостерігались короткі одиночні імпульси струму електронної емісії із запізненням на 30 нс після переднього фронту лазерного імпульсу, що слугує вагомим доказом на користь нефотоелектричного походження емісії (фотоелектричні процеси — малоінерційні). Так при $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$ ($h\nu \approx 1,1 \text{ eV}$) електронна емісія має нефотоелектричне походження, то на довжині хвилі CO_2 -лазера $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ($h\nu \approx 0,12 \text{ eV}$) ймовірність фотоелектронної емісії ще менша, оскільки ширина забороненої зони діелектриків (в тому числі і досліджуваних об'єктів) $E_g > 5 \text{ eV}$, а ймовірність багатофотонного процесу для $P_{num.} \leq 100 \text{ МВт/см}^2$ невелика. В роботі [11] наведено результати дослідження термоемісії позитивних іонів з нагрітих поверхневих шарів. Так зразки при динамічному нагріві до $T > 2000^\circ \text{K}$ і вище випромінювали іони матеріалів, присутніх на поверхні в якості домішок, а також іони самого матеріалу. Термоемісія іонів описується рівнянням Ленгмюра-Саха:

$$\frac{i_+}{i_o} = \left(\frac{g_+}{g_o}\right) \exp\left[\frac{(\varphi - I)}{kT}\right],$$

де i_+, i_o — відповідно потоки позитивних іонів і нейтральних атомів і молекул з поверхні;

T — температура поверхні;

g_+, g_o — статистичні ваги іонів і нейтральних частинок відповідно.

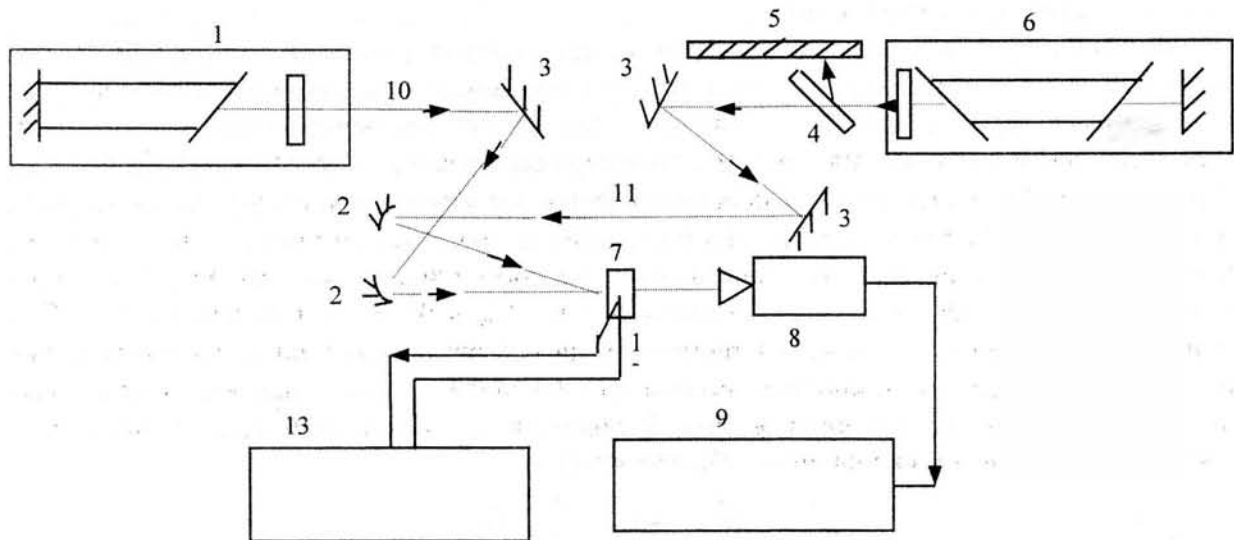
Не виключено, що при опроміненні ТЕА CO_2 -лазером потоком ($P_{num.} \leq 50 \text{ МВт/см}^2$) на протязі малих проміжків часу в десятки наносекунд могли також виникати умови для виникнення термоіонної емісії, оскільки під час експериментів спостерігалось утворення

Пояснення цьому можливе тим, що сигнал виникає внаслідок термоелектронної емісії, яка можлива при перевищенні значення теплової енергії всередині зразка потенціалу іонізації. Електронна емісія можлива коли руйнування поверхні не велике. Термоелектронна емісія може спонукати до виникнення великих імпульсних струмів навіть при щільностях потоку випромінювання за яких поверхня не досягає точки плавлення.

плазми. Умови виникнення плазми майже однакові, механізми різні: 1-й — поверхня → нейтральний атом (молекула), вибиті з поверхні в процесі абляції → іонізація в електромагнітному полі променя (напруженість для потужних лазерів сягає величин $E \sim 10^9 \div 10^{11}$ В/м [12], що співрозмірно з внутрішньоатомною напруженістю полів кулонівської взаємодії $E \sim 10^8 \div 10^{12}$ В/м [13]); 2-й — іонізація зв'язаних атомів (молекул) зразка під дією миттєвих високих температур $> 1000^\circ\text{C}$ → емісія іонів з поверхні зразка.

При наявності електронного (іонного) струму (емісії) можливо припустити, що на час дії лазерного імпульсу в об'ємі і на поверхні зразка виникає некомпенсований заряд, який породжує часткову поляризацію матеріалу і як наслідок появу EPC поляризації на контактних площадках зразка. Сигнал наведеної поляризації $U_c(EPC)$ спостерігався для зразків, виготовлених із SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . Амплітуди сигналів (мал. 4) різні, а також різні і знаки $\frac{\partial U_c}{\partial T}$. Так для SiO_2 $\frac{\partial U_c}{\partial T} > 0$, для Al_2O_3 і TiO_2 $\frac{\partial U_c}{\partial T} < 0$. Залежність для SiO_2 , ймовірніше всього, обумовлена зміною концентрації електронів між валентною зоною і зоною провідності атомів кремнію.

Дослідження термоелектричних властивостей проводились також на установці, зображеній на малюнку 5. Під час вимірювань досліджувались залежності $U_c^{\text{SiO}_2}$ (прохід) сигналу променя 10 імпульсного лазера 1 після проходження через зразок 7. Ослаблений в таблетці зондуєчий промінь падав на піроприймач і систему реєстрації 9. Одночасно контролювалась температура нагріву зразка за допомогою термопари 12 і вольтметра 13. В якості нагрівача, як і в попередній схемі, використовувався промінь 11 неперервного лазера 6 з поділювачем енергії 4. Призначення інших елементів аналогічне попередній схемі, зображеної на мал. 1. На відміну від попереднього експерименту зразки не мали електродів і мали меншу товщину, оскільки велике поглинання випромінювання ($\lambda = 10,6$ мкм) в матеріалі.



Мал. 5 Схема вимірювань залежності $U_c(\text{прохід}) = f(T)$ для таблеток: SiO_2 , Al_2O_3 .

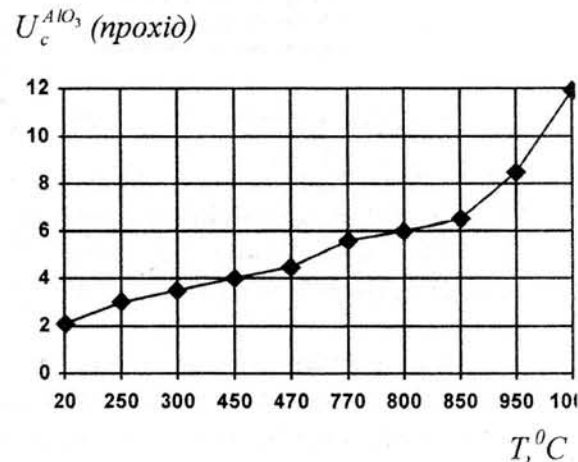
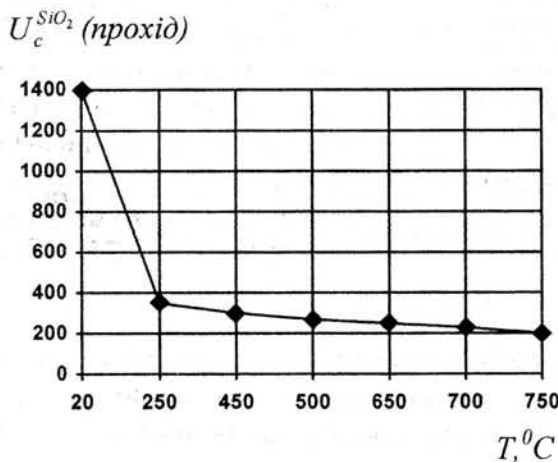
1 — ТЕА CO_2 -лазер ($\tau_r \approx 150$ нс, $E_i \approx 0,2$ Дж); 2 — фокусуючі дзеркала ($F \approx 30$ см); 3 — плоскі (мідні) дзеркала; 4 — поділювач променя нагріву; 5 — екран (поглинач); 6 — неперервний CO_2 -лазер — ІЛГН-704 ($P_{cp} \approx 50$ Вт); 7 — досліджуваний зразок (табл. SiO_2 або Al_2O_3 , $P_{num} = 50$ МВт/см², тиск пресування — 200 кгс/см²); 8 — детектор (піроприймач); 9 — блок реєстрації (на базі С8-12); 10 — зондуєчий промінь; 11 — промінь нагріву; 12 — термопара (хромель - алюмель); 13 — вольтметр В7-21.

Залежність $U_c^{SiO_2}(\text{прохід}) = f(T)$ для SiO_2 приведена на мал. 6. При збільшенні T збільшується ослаблення зондуєного променя 10 імпульсного лазера в досліджуваному зразку (таблетці) 7. Якщо припустити, що при збільшенні T зростає кількість носіїв зарядів в об'ємі таблетки, особливо в поверхневому шарі, то можливе пояснення і залежності $\frac{\partial U_c^{SiO_2}(\text{ghj[sl]})}{\partial T} < 0$. Саме збільшення кількості носіїв в об'ємі, а також більш сприятливі умови для термоемісії при зростанні T приводить до більшого ослаблення зондуєного променя. Як об'ємні, так і імітовані з поверхні носії заряду ослаблюють промінь, тоді як $U_c(\text{EPC})$ при збільшенні T для SiO_2 — збільшується, що цілком узгоджується з міркуваннями про збільшення носіїв заряду в SiO_2 при підвищенні температури нагріву, оскільки “стартові” умови для цього існують при додатковому нагріванні променем 11 (мал. 5).

Для зразків, виготовлених із Al_2O_3 $\frac{\partial U_c^{Al_2O_3}(\text{прохід})}{\partial T} > 0$. Саме зменшення кількості носіїв заряду для Al_2O_3 і TiO_2 при зростанні T пояснює залежність $U_c^{Al_2O_3}(\text{прохід}) = f(T)$ — зменшення ослаблення зондуєного променя (мал. 7).

Отже: для Al_2O_3 і TiO_2 — $\frac{\partial U_c^{Al_2O_3, TiO_2}(\text{EPC})}{\partial T} < 0$, $\frac{\partial U_c^{Al_2O_3}(\text{прохід})}{\partial T} > 0$;

для SiO_2 — $\frac{\partial U_c^{SiO_2}(\text{EPC})}{\partial T} > 0$, $\frac{\partial U_c^{SiO_2}(\text{прохід})}{\partial T} < 0$.



Мал.6 Залежність сигналу випромінювання ТЕА CO_2 -лазера (U_c) на прохід через таблетку SiO_2 (А-380) від температури нагріву T таблетки.

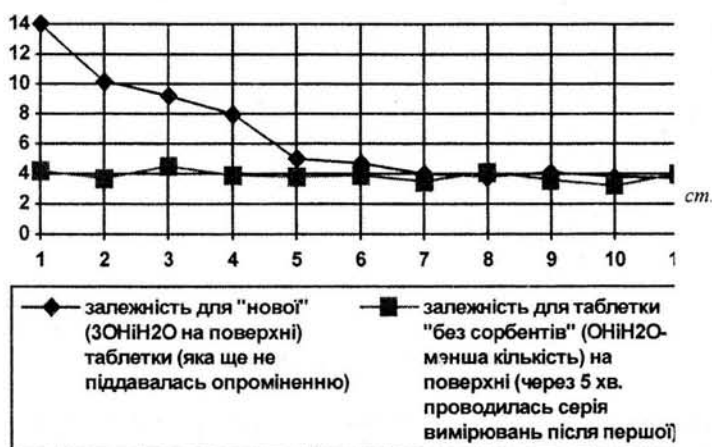
Мал.7 Залежність сигналу випромінювання ТЕА CO_2 -лазера (U_c) на прохід через таблетку Al_2O_3 від температури нагріву T таблетки.

На мал. 8 зображено результати дослідження впливу адсорбентів (переважно гідроксильних OH -груп і молекул води) на сигнал наведеної поляризації $U_c(\text{EPC}) = f(N)$. Дослідження проводились на установці, зображеній на мал. 1, при цьому лазер нагріву 6 не використовувався. Суть дослідження полягала в тому, що спочатку нова таблетка (яка не піддавалась термічній обробці) опромінювалась серією імпульсів (мал. 8), після чого через деякий час (5 хв.) ця таблетка опромінювалась тією ж серією імпульсів. Виміри $U_c(\text{EPC}) = f(N)$ показали, що у першому випадку сигнал від імпульсу до імпульсу зменшувався і після 7-го величина сигналу стабілізувалась на рівні U_{cm} . У другому випадку сигнал не змінювався і

був на рівні $U_{cm}(U_c(EPC) \neq f(N))$. Торимані дані доводять те, що після першої серії імпульсів поверхня таблетки була очищена (в результаті термодесорбції під дією імпульсного випромінювання) від адсорбованих на поверхні молекул води і ОН-груп. Саме поверхневі включення (адсорбовані на поверхні) вносили вклад в загальний сигнал, збільшуючи його більш як у три рази. Після прогріву променем неперервного лазера також не спостерігалось збільшення сигналу за рахунок адсорбентів на поверхні. Так результати, отримані в [14] свідчать про те, що основний вклад в струм заряджених частинок, утворених в вакуумі під дією лазерного випромінювання великої потужності (десятки МВт/см², об'єкти за елементним хімічним складом подібні до досліджуваних в даній роботі) викликаний нагрівом домішкових включень, що є на поверхні зразків.

Отже встановлено, що під дією великих температур, близько 1000⁰С (після прогріву 7-м, 8-м імпульсом, мал.8) не спостерігалось сигналів від адсорбованих молекул води і поверхневих ОН-груп, що підтверджується і

$U_c(EДС), \text{ мВ} \text{ см}$



Мал.8 Залежність сигналу наведеної поляризації ($U_c(EДС)$) від послідовності імпульсів (N) для таблеток SiO_2 (тиск присування 200 кг/см²). U_{cm} – стабільний рівень показників $U_c(EДС)$.

є повністю реверсивним процесом, тобто розігрітий матеріал при поглинанні вологи і зниженні температури відновлює початкову концентрацію SiOH. З вищенаведеного слідує, що максимальна температура регенерації сорбента не повинна перевищувати 250⁰÷300⁰С, оскільки при $T > 500^0$ С порушується кристалітна структура кварцу і відбувається невідворотна втрата сорбційних властивостей SiO_2 .

Підсумовуючи, можна стверджувати, що результати експериментальних досліджень, отриманих авторами в 1993-1994 роках є актуальними і на теперішній час. Так поруч з такими відомими адсорбентами як активоване вугілля, цеоліти можливе застосування і таких високоефективних сорбентів як високодиспергований SiO_2 (клас силікагелів — перехіднопористі тіла з поверхнею до 500м²/гр. [15]) та високодисперговані Al_2O_3 , TiO_2 (клас алюмогелів з аналогічною поверхнею). Області застосування різноманітні:

— нейтралізація шкідливих викидів, зокрема точкових забруднювачів навколишнього середовища, визначених, наприклад, за допомогою дистанційного ЛІДАРного (лазерного з використанням ВКР-ефекту) моніторингу [16];

— виведення шкідливих елементів, в тому числі і радіоактивних, з організму людини за допомогою модифікованих ліками високодиспергованих сорбентів;

— осушки закритих об'ємів та очищення сумішей від вологи в технічних пристроях.

в результаті хімічних експериментів [8]. Так температура 575⁰С відповідає точці інверсії кварцу, а при температурі 900⁰С аеросил починає спікатись. Зменшення питомої поверхні при нагріванні аеросилу вперше проходить при температурі близькій до 550⁰С, а після прожарювання на протязі 2 годин при температурі 1100⁰С силанольних груп $SiOH$ взагалі не спостерігалось (саме $SiOH$ - групи відповідальні за адсорбційні властивості високодиспергованого кремнезему). Конденсація силанольних груп починається при температурі 100⁰С і до 200⁰-250⁰С

Література

1. В.М.Огенко, В.М.Розенбаум, А.А.Чуйко, Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов, Киев, 1991, стр. 352.
2. А.И.Охрименко, О.Ф.Манита, Двухчастотный перестраиваемый импульсный лазер, Квантовая электроника, Киев, вып.43, 1992, стр. 35-40.
2. А.Г.Бурик, Оценки вторичных эффектов при воздействии лазерного излучения на конструкционные материалы объектов управления, Механика композиционных материалов и конструкций, М., т.4, №4, 1998, стр. 128-135.
3. Н.И.Коротеев, И.Л.Шумай, Физика мощного лазерного излучения, М., "Наука", 1991, стр. 310.
4. Г.И.Козлов, В.А.Кузнецов, Эффекты воспламенения и горения, возникающие при воздействии мощного лазерного излучения на поверхность воды, Механика жидкости и газа, М., №1, 1997, стр. 172-180.
5. С.Г.Казанцев, Оптический пробой поверхности щелочно-галлоидных кристаллов микросекундными импульсами широкоапертурного СО₂-лазера, Квантовая электроника, М, т. 24, №4, 1998, стр. 333-336.
7. Джон Реди, Действия мощного лазерного излучения, М., "Мир", 1974, стр.470.
8. W.A.House, Investigation of the Surface Heterogeneity of Maximally Hydroxylated Non-porous Silica by Gas Adsorption, Journal of The Chemical Society, p.1, v.4, №4, 1978, s.1045-1049.
9. В.Б.Лаптев, М.В.Лимченко, Е.А.Рябов, Акустическое детектирование повреждений оптических элементов, возникающих под действием излучения импульсного ТЕА СО₂-лазера, Квантовая электроника, М., №4, 1995, стр. 411-415.
10. J.E.Ready, Phys. Rev., 137, A620, 1965.
11. R.E.Honig, Appl. Phys. Lett., v.3, №8, 1963.
12. И.Р.Шен, Принципы нелинейной оптики, М., "Наука", 1989, стр. 560.
13. Л.В.Тарасов, Лазеры и их применение, М., "Радио и связь", 1983, стр. 152.
14. D.L.Rousseau, Appl. Phys., v.39, 1968, s.3328.
15. Ю.Г.Фролов, Курс коллоидной химии, поверхностные явления и дисперсионные системы, М., "Химия", 1989, стр. 464.
16. А.И.Охрименко, О.Ф.Манита, Дистанционный мониторинг химических загрязнителей атмосферы, республиканская научно-техническая конференция "Проблемы и опыт охраны окружающей среды в республике", стр. 35-36, 14-16 ноября 1990, г. Днепрпетровск.

Поступила 21.12.2000 р.

Вісті з ВАК України

Наказом №228 від 10 червня 1999 року Вища Атестаційна комісія України затвердила "Перелік спеціальностей, за якими проводиться захист дисертацій на здобуття наукових ступенів кандидата наук і доктора наук, присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань". У цей перелік увійшла спеціальність 05.13.21 – Системи захисту інформації.

ВАК України також затвердив спеціалізовані вчені ради, на яких проводиться захист дисертацій на здобуття наукових ступнів кандидата наук і доктора наук:

Д 26.062.01 у Національному авіаційному університеті (м. Київ, проспект космонавта Комарова, 1);

Д 26.185.01 у інституті проблем моделювання в енергетиці НАН України (м. Київ, вул.Генерала Наумова, 15).