

Модуляция проводимости нанонаполненного поливинилхлорида

Б. Б. Колупаев^а, Е. В. Малиновский^б, В. В. Клепко^а, Е. В. Лебедев^а

^аИнститут химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина, e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net

^бРовенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, e-mail: malina7676@mail.ru

Проведен расчет на основе анализа Фурье изменений под действием β^- -лучей частотного спектра колебаний структурных элементов гетерогенной полимерной системы и отмечено их влияние на величину проводимости композита.

Ключевые слова: спектр, структурный элемент, модуляция, система, проводимость.

УДК 54-036.7

ВВЕДЕНИЕ

Модуляция как изменение во времени по заданному закону определенных параметров, характеризующих какой-либо стационарный физический процесс, широко используется в различных отраслях науки и техники [1]. Так, в электротехнике на модуляции потока носителей заряда основана работа большинства электронных приборов [2]. Общей характерной чертой модуляции является результат наложения колебаний модулирующего сигнала на колебания несущей частоты (переносчик информации), как правило, периодической функции во времени гармонических колебаний. Во многих случаях модулирующий сигнал имеет вид импульса, а результирующий – пакеты импульсов высокой частоты или радиоимпульса [3]. Большое практическое значение имеет модуляция электромагнитных колебаний радио- и оптических диапазонов, а также акустических волн. При этом характерно, что в случае биполярной проводимости процесс передачи тока всегда сопряжен с модуляцией проводимости системы [4]. Для практики наибольший интерес представляют генераторы гармонических колебаний. В этом случае нагрузкой, равно как и индикатором, является резонансный контур, с помощью которого из образованного спектра частот, содержащегося в импульсах тока, выделяют определенную узкую полосу. Наличие источника β^- -излучения, а также тела с определенной проводимостью открывает возможность ее модуляции в процессе взаимодействия β^- -лучей с веществом. Соответственно цель работы – на основании анализа Фурье рассчитать изменение под действием β^- -излучения частотного спектра колебаний структурных элементов как носителей заряда и указать их влияние на величину тока проводимости системы.

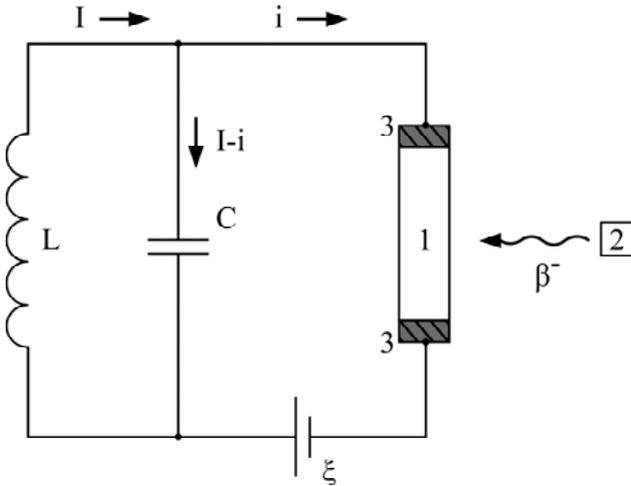
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве полимерной матрицы выбран порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки Л-5 производства УНИИПП (Киев, Украина). Наполнителем служили наночастицы вольфрама (W), полученные в результате электрического взрыва проводника [5]. Режим получения нанонаполнителя реализовали при $C = 1,2$ Мкф, $U = 50$ кВ, используя проводник длиной 70 мм и диаметром $(0,12 \div 0,20)$ мм, чистотой 99,9%. Частицы нанодисперсного вольфрама получали в реакторе, в котором находился исходный ПВХ, при $P = 10^5$ Па. Выход материала контролировали с помощью аналитических весов Kern ABJ – 120 – 4М. Источником высокого напряжения служил импульсный генератор АИИ–70. Средний размер наночастиц вольфрама определяли методом рентгеноструктурного анализа и Дебая-Шерера-Селекова [6], величина его составляла (45 ± 2) нм. Образцы для исследований готовили в Т-р режиме в виде дисков диаметром $2,8 \cdot 10^{-2}$ м и высотой $(1,3 \div 3,9) \cdot 10^{-4}$ м (при $T = 373$ К, $p = 10^7$ Па) с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин. В качестве источника β^- -излучения использовали ${}_{91}\text{Pa}^{234}$, который, находясь в цепи преобразований ${}_{92}\text{U}^{238}$, Ux_1 , излучает β^- -лучи, переходя в пару β^- -активных изотопов ${}_{91}\text{Pa}^{234}$ с периодом полураспада 1,18 мин и 6,7 года. Образцы в процессе проведения опытов облучали дозой Д $(0 \div 0,200)$ Гр.

МОДЕЛЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

В основу создания модели полимерной матрицы положен подход, предложенный Раузе [7], о том, что макромолекулу ПВХ можно представить в виде линейной цепи типа АВАВ, в кото-

рой периодически размещаются два структурных элемента массами M_A и M_B ($M_A = CH_2$; $M_B = CHCl$; $M_B > M_A$), между элементами действуют соответствующие силы [8].



Блок-схема прибора для исследования модуляции проводимости ГПС. 1 – образец (ГПС); 2 – источник β^- -излучения; 3 – электроды; L, C – индуктивность и емкость колебательного контура соответственно (разъяснения – в тексте); ξ – источник питания.

При введении путем электрического взрыва проводника нанодисперсного W в ПВХ (после прессования в Т-р режиме) получали гетерогенные полимерные системы (ГПС), которые в дальнейшем исследовали, поместив во внешнее электрическое поле (см. рисунок). Характерно, что физические процессы, которые обуславливают их проводимость, в разной степени проявляются в более общем случае, поскольку объект исследования представляет собой сложную структуру, образованную материалами (полимер-диэлектрик, нанодисперсный металл-проводник) с различными электрофизическими свойствами [5]. При подключении образца к соответствующему источнику постоянного напряжения согласно схеме, представленной на рисунке, в цепи появится электрический ток i_0 . Поскольку процесс прохождения тока обусловлен носителями заряда, подчиняющимися статистическим закономерностям [6, 7], ток проводимости представляет собой определенную функцию времени $i(t)$, поэтому

$$i_0 = \frac{1}{T} \int_0^T i(t) dt. \quad (1)$$

В случае интервала времени τ измеренный ток

$$i_\tau = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} i(t') dt', \quad (2)$$

что обеспечивает при $\tau \ll T$ его флуктуацию [4]:

$$\overline{\delta K_\tau} = K\tau, \quad (3)$$

где K – число носителей заряда ГПС, которые проходят в цепи за 1 с.

При отсутствии флуктуации, то есть когда носители тока попадали бы на анод через равные промежутки времени, в цепи проходит периодический ток с основной частотой $\omega_1 = 2\pi t_0^{-1} = 2\pi n_0$, где t_0 – интервал времени между попаданиями на анод двух последовательных носителей заряда. Анализ Фурье [2] этого тока давал бы ряд Фурье с основной частотой.

В реальном случае носители тока попадают на анод по законам статистики [1]. При этом анализ Фурье дает непрерывный спектр частот, который охватывает всю спектральную область и имеет компоненты в диапазоне электрических колебаний. Возможность исследования флуктуаций силы тока, равно как и спектральной области частот, обеспечивается тем, что в электрическую цепь образца (см. рисунок) включен колебательный контур собственной частоты ω_0 . Он влияет на те компоненты ряда Фурье силы тока, которые близки к ω_0 . Таким образом, через эффект резонанса из ряда колебаний анодного тока выделим колебания резонансной частоты ($\omega \approx \omega_0 = (LC)^{-1/2}$, где L, C – индуктивность и емкость колебательного контура соответственно, имеющего активное сопротивление R).

Опишем колебательный процесс с помощью дифференциального уровня:

$$I - i = C \frac{d\varphi}{dt}, \quad (4)$$

где I – сила тока в колебательном контуре (см. рисунок); i – сила тока в ГПС; φ – разность потенциалов между пластинами конденсатора; для случая сугубо емкостной связи в предположении, что влияние индуктивной обратной связи колебательного контура на величину тока в ГПС мало. Согласно [3] для колебательного контура R, L, C имеем

$$RI + \varphi + L \frac{dI}{dt} = 0. \quad (5)$$

Используя соотношения (4) и (5), находим, что

$$\frac{d^2 I}{dt^2} + \rho \frac{dI}{dt} + \omega_0^2 I = \omega_0^2 i, \quad (6)$$

где $\rho = R \cdot L^{-1}$, а его решение имеет вид:

$$I(t) = \frac{\omega_0^2}{\omega} \int_0^\infty i(t') e^{-\frac{\rho}{2} t'} \sin \omega t dt, \quad (7)$$

что позволяет определить величину результирующего заряда конденсатора как

$$q = \frac{(I^2 - i^2) 2RC}{i}. \quad (8)$$

Проведенные экспериментальные исследования показали, что величины I, i, q при R, C, ξ -const можно регулировать путем β^- -облучения

ГПС. Это обусловлено тем, что электроны атомов вещества, которые получили энергию от β^- -частиц, могут вызвать не только ударную ионизацию, но и возбуждение структурных элементов тела [9].

При этом величина ударной ионизации вещества при нормальных условиях равна [10]:

$$\Phi_i = \frac{46Z}{\left(\frac{v}{c}\right)^2}, \quad (9)$$

где z – коэффициент (для ПВХ+W $Z > 1$); c , v – скорость света и β^- -частицы соответственно. При этом

$$v = c \left[1 - \left(\frac{0,511}{E + 0,511} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где \bar{E} – энергия β^- -частицы в МэВ. Поскольку для ${}_{91}\text{Pa}^{234}$ $\bar{E} = 0,773$ МэВ, тогда $v = 2,32 \cdot 10^8$ м·с $^{-1}$ при $\Phi_i = 76Z$. Соответственно пробег β^- -частиц $R_{\max} = 1,50$ г·см $^{-2}$ при толщине слоя полупоглощения $d = 0,162$ см $^{-2}$ и массовом коэффициенте поглощения (ослабления) $\mu = 4,33$ см $^{-2}$ ·г $^{-1}$. В случае ПВХ ММ $1,4 \cdot 10^5$ при $\rho = 1,41$ г·см $^{-3}$, $\mu_1 = 6 \cdot 10$ см $^{-1}$, а W соответственно $83,14$ см $^{-1}$.

Установлено [11], что по мере продвижения β^- -лучей в ГПС образуется положительный объемный заряд как проводящий элемент тела. В первую очередь это должно проявиться в том месте композита, которое находится под непосредственным влиянием β^- -излучения. Поэтому в направлении движения β^- -лучей и перпендикулярно к нему будет двигаться не только поток электронов β^- -излучения, но и поток положительного объемного заряда, в который вовлекаются электроны, в том числе фотоэлектроны. Все это создает волну напряженностей электрического \bar{E} и магнитного \bar{H} полей, которая, затухая, распространяется в ГПС. Поскольку ГПС находятся во внешнем постоянном электрическом поле, они направлены к аноду источника питания и увеличивают первичную ионизацию системы, а также ее проводимость. Таким образом, волна напряженностей является причиной образования волны тока.

Предположим, что в единице объема ГПС число β^- -частиц n и скорость их движения в направлении оси x равна V , тогда

$$\frac{d(nV)}{dx} = nV(\alpha - \gamma), \quad (11)$$

где α – коэффициент ударной ионизации; γ – число электронов β^- -лучей, которые высвобождаются из процесса в результате взаимодействия со структурными элементами ГПС на пути в 1 м. С учетом, что ГПС содержат N ионов в

единице объема, которые направленно движутся со скоростью v_n , имеем

$$\frac{d(Nv_n)}{dx} = nv_n\gamma. \quad (12)$$

После интегрирования уравнений (11), (12) получим [12]:

$$\begin{cases} nv = n_{0v} \exp(\alpha - \gamma)x; \\ Nv_n = n_0v \frac{\gamma}{\alpha - \gamma} [\exp(\alpha - \gamma)x - 1]. \end{cases} \quad (13)$$

Следовательно, общее количество подвижных носителей тока возле анода равно:

$$(nv + Nv_n) \Big|_{x=a} = n_0v \left[\frac{\alpha}{\alpha - \gamma} \exp(\alpha - \gamma)x - \frac{\gamma}{\alpha - \gamma} \right], \quad (14)$$

и они принимают участие в токе проводимости.

Используя соотношение (14) и предполагая, что ионы одновалентные, находим плотность тока в ГПС:

$$j = j_n \left[\frac{\alpha}{\alpha - \gamma} \exp(\alpha - \gamma)a - \frac{\gamma}{\alpha - \gamma} \right], \quad (15)$$

где j_n – плотность тока в цепи при отсутствии ударной ионизации. Для определения величин α и γ составим и решим систему уравнений, полученных на основании соотношения (12) в случае проводников толщиной a_1 и a_2 . После соответствующих математических преобразований находим:

$$\alpha \approx \frac{(j_1 - j_2) - (j_{n_1} - j_{n_2})}{j_{n_1} a_1 - j_{n_2} a_2}, \quad (16)$$

$$\alpha - \beta \approx \frac{j_2 j_{n_1} - j_1 j_{n_2}}{j_{n_1} j_{n_2} (a_2 - a_1)}. \quad (17)$$

Исходя из соотношений (8) и (15), величину изменения относительной концентрации потока носителей тока определим как

$$A = \frac{2(I^2 - i^2)}{ijS}, \quad (18)$$

где S – площадь сечения образца в направлении нормали к \bar{J} .

Проведенные расчеты для систем ПВХ+4,0 об.% W при дозе облучения 0,127 Гр, а также линейных размерах образцов $a_1 = 1,40 \cdot 10^{-4}$ м и $a_2 = 1,30 \cdot 10^{-4}$ м показали, что $j_1 = 47,697 \cdot 10^{-10}$ А·м $^{-2}$; $j_2 = 50,496 \cdot 10^{-10}$ А·м $^{-2}$; $j_{n_1} = 4,619 \cdot 10^{-10}$ А·м $^{-2}$, $j_{n_2} = 5,172 \cdot 10^{-10}$ А·м $^{-2}$.

Величины $\alpha = 2,6 \cdot 10^4$ м $^{-1}$, $\gamma = 2,3 \cdot 10^4$ м $^{-1}$, что указывает на процессы ионизации и высвобождения электронов β^- -лучей из проводимости в результате взаимодействия со структурными элементами ПВХ. Однако порядка $3 \cdot 10^3$ электро-

нов, полученных при β^- -облучении ГПС, принимают участие в проводимости системы на пути в 1 м.

Таким образом, в случае взаимодействия β^- -лучей с ГПС происходит дополнительная двойная инжекция электронов. При этом ток двойной инжекции будет больше тока биполярной инжекции, поскольку коэффициент диффузии и подвижность электронов наночастиц наполнителя, а также β^- -излучения превышают соответствующие характеристики ионов полимерной матрицы [11]. Электроны при своем движении опережают их, а созданное электрическое поле увеличивает подвижность ионов.

Образованная при этом биполярная проводимость сопряжена с ее модуляцией [1]. На существование модуляции проводимости ГПС указывает наличие тока в композите и колебательном контуре при условии резонанса. Так, при $U = 50\text{В}$, $L = 4,32 \cdot 10^{-3}\text{ Гн}$, $C = 3,10 \cdot 10^{-10}\text{ Ф}$ величина тока $i = 1,78 \cdot 10^{-8}\text{ А}$, а $I = 1,24 \cdot 10^{-7}\text{ А}$. Резонансная частота ω_0 равна $1,16 \cdot 10^6\text{ Гц}$, что по шкале электромагнитных волн соответствует радиоволнам диапазона ($10^3 \div 10^{12}$) Гц [1]. При этом величина относительного изменения концентрации потока носителей тока в ГПС, определенная согласно соотношения (18), равна $5,8 \cdot 10^5$. Следовательно, с помощью β^- -излучения в ГПС можно осуществлять модуляцию проводимости (M), уменьшая при этом сопротивление образца в несколько раз. В данном случае $M \approx 10$. Таким образом, возможность модуляции проводимости в ГПС типа диэлектрик–нанодисперсный металлический наполнитель β^- -излучением открывает перспективы использования этого процесса для передачи и приема информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Электроника. Энциклопедический словарь*. М.: Советская энциклопедия, 1991. 817 с.
2. Зи С. *Физика полупроводниковых приборов*. М.: Иностранная литература, 2004. 327 с.

3. Топфер М. *Микроэлектроника толстых пленок*. М.: Иностранная литература, 1993. 519 с.
4. Мильвидский М.Г. *Полупроводниковые материалы в современной электронике*. М.: Наука, 1996. 481 с.
5. Lyashuk T.G., Kolupaev B.B. Dynamics of a Heterogeneous Polymer System Obtained as a Result of a Conductor Explosion. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(5), 487–490.
6. Никитин С.А. *Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов*. М.: МГУ, 1989. 248 с.
7. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J Chem Phys*. 1953, (2), 1272–1294.
8. Френкель С.Я. *Макромолекула. Энциклопедия полимеров*. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Вып. 2. Т. 2. 1052 с.
9. Колупаев Б.Б. Исследование радиационных эффектов, обусловленных взаимодействием β^- -излучения с поливинилхлоридом. *Инженерно-физический журнал*. 2007, **80**(1), 186–192.
10. Малиновский Е.В., Колупаев Б.Б., Кривцов В.В. Поглощение бета-излучения наполненным поливинилхлоридом. *Пластические массы*. 2012, (7), 39–42.
11. Бомба А.Я., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Присяжнюк И.А., Роголя А.М., Лебедев Е.В. Влияние β^- -излучения на электрические свойства ПВХ. *Пластические массы*. 2006, (2), 12–14.
12. Корн Г., Корн Т. *Справочник по математике для научных работников и инженеров* (Перевод под общ. ред. И.Г. Арамановича). М.: Наука, 1970. 721 с.

Поступила 29.12.12

После доработки 04.10.13

Summary

On the basis of Fourier's analysis calculation of changes of a frequency range of fluctuations of structural elements of the heterogeneous polymeric system caused by action of β^- -radiation. And their influences on the size of conductivity of a composite is carried out.

Keywords: spectrum, structural element, modulate, system, conductivity.