

Рис. 6. Спектры валентных электронов сплава Д16: овалы — до облучения, прямоугольники — после облучения

6. Выводы

Облучение сплава Д16 сильноточным релятивистским пучком электронов с энергией частиц $E \sim 350$ кэВ, током пучка $I \sim 2$ кА, длительностью импульса $\tau \sim 5$ мкс приводит к уменьшению его электропроводности на $\sim 10\%$, что сопровождается смещением спектра энергии связи валентных электронов в сторону меньших энергий,

измельчением зеренной структуры, сегрегацией легирующих примесей на границах зерен.

Литература

1. Брюховецкий В. В. Влияние импульсного электронного облучения на параметры сверхпластичности дюралюмина [Текст] / В. В. Брюховецкий, В. В. Литвиненко, В. Ф. Клепиков и др. // Физика и химия обработки материалов. — 2002. — № 4. — С. 33–38.
2. Арсенюк В. В. Стимулирование неоднородностей в сильноточных пучках электронов и их влияние на процессы массопереноса в облучаемых мишенях [Текст] / В. В. Арсенюк, Н. И. Базалеев, С. Е. Донец и др. // Вопросы атомной науки и техники, сер. ФРПРМ. — 2007. — № 6(91). — С. 116–119.
3. Данилов С. Е. Влияние стоков разного типа на радиационную повреждаемость аустенитных FeNi сплавов при электронном и нейтронном облучении [Текст] / С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, Б. Н. Гощицкий и др. // Вопросы атомной науки и техники, сер. ФРПРМ. — 2007. — № 2(90). — С. 43–47.
4. Сильвестер П. Метод конечных элементов для радионинженеров и инженеров-электриков [Текст]: пер. с англ. / П. Сильвестер, Р. Феррари. — М.: Мир, 1986. — 229 с.

УДК 539.2; 669.24

ІНТЕРКАЛАТНІ НАНОСТРУКТУРИ КОНФІГУРАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИЙ НАПІВПРОВІДНИК/РОДАМІН Ж

І. І. Григорчак

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедрою
Кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики
завідувач лабораторії
Лабораторія молекулярної фізики та нано-енергетики*
Контактний тел.: (032) 258-22-67
Email: lvangr@rambler.ru

Ф. О. Іващин

Молодший науковий співробітник*
Кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики
Email: Fivash@i.ua

Т. М. Біщанюк

Студентка*
Email: mouse.tania@gmail.com

*Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна 79013

Накладання освітлення і постійного електричного поля при формуванні інтеркалатних наноструктур неорганічний напівпровідник/родамін Ж приводить до: колосального росту діелектричної проникності; появи ефекту «від'ємної ємності»; акумулювання світлової енергії.

Ключові слова: інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, родамін Ж.

Наложение освещения и постоянного электрического поля при формировании интеркалатных наноструктур неорганический полупроводник/родамин Ж приводит к: колоссальному росту диелектрической проникності; появления эффекта «отрицательной емкости»; аккумуляции световой энергии.

Ключевые слова: интеркаляция, импедансная спектроскопия, родамин Ж.

Applied illumination and constant electric field at the formation of intercalative nanostructures «inorganic semiconductor/rhodamine G» leads to enormous growth of permittivity, onset of effect «negative capacity» and accumulation of light.

Keywords: Intercalation, impedance spectroscopy, Rhodamine G.

1. Вступ

Сьогодні принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком нанотехнологій (квантова когерентна спітроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів і іоністорів) привертають все більшу увагу до супрамолекулярних структур як об'єктів з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти — парадоксальних. Власне один із їх різновидностей вирішив новий принцип організації речовини — клатратний.

У всіх супрамолекулярних ансамблях рецептор «господар» містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата «гостя» за так званим принципом «замок — ключ». В таких системах одним з найважливіших є принцип комплементарності — геометрична, топологічна і зарядова відповідність «гість — господар».

Вагомим кроком в розвиненні даного напрямку досліджень може послужити запропонована нами інтеркаляційна концепція формування супрамолекулярних ансамблів, що, як очікується, дасть змогу здійснити революцію в нанотехнології, започаткувавши, насамперед, нову область техніки — супрамолекулярну фотоелектроніку [1–3].

2. Концептуальні положення і методика експерименту

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом — «господарем») служили шаруваті напівпровідники селенід галія (GaSe) та селенід індія (InSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і р та n-типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV для першого виду монокристалів та 1,22 eV — для другого. Як добре відомо [4–5], вони характеризуються наявністю так званих «гостьових» позицій — орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі С областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил.

З іншого боку, сьогодні добре відомі такі рецептори аніонів металів, як родаміни. Родамін-Ж (I; $R = C_2H_5$, $R_1 = R_4 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = COOC_2H_3$) — яскраво-червоний барвник, який синтезують з 2-етиламіно-4-гідрокситолуолу і фталевого ангідриду і на завершальній стадії дією C_2H_5Cl при $\sim 125^\circ C$ під тиском у присутності основи (сода MgO) групу $COOH$ перетворюють на складноефірну.

Оскільки молекули родаміну-Ж (РЖ) безпосередньо ні в GaSe, ні у InSe не впроваджуються, то для формування інтеркалатних наноструктур GaSe<РЖ> і InSe<РЖ> була застосована наступна трьохстадійна схема «кристаліноінженерії» (рис. 1). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу при температурі $300^\circ C$ впродовж 5 + 10 хвилин. В результаті n-стадійного упорядкування [6, 7] відстань між відповідними шарами суттєво зростає.

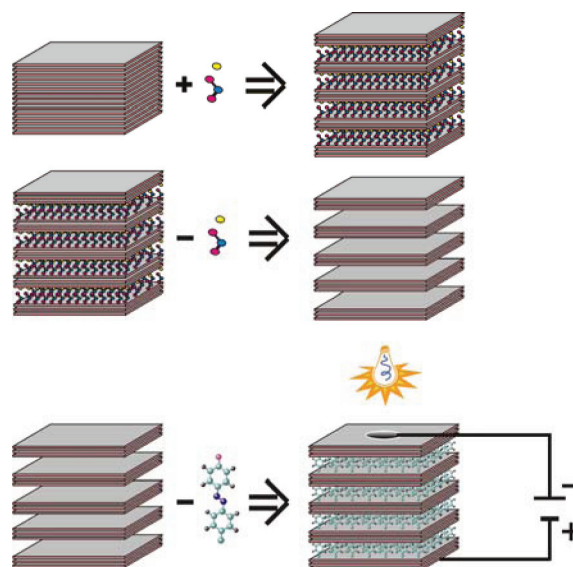


Рис. 1. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур GaSe<РЖ> та InSe<РЖ>

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу та висушування при температурі $110^\circ C$ і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрікристалічних силових полів стали придатними до впровадження родаміну-Ж.

Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію РЖ в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування в ньому отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Оскільки досліджуваний «гостьовий» компонент добре поглинає світло у видимому діапазоні і володіє великим дипольним моментом, то для знаходження найоптимальніших способів синтезу наноструктур під час формування родамінових нанопрошарків у розширених областях дії ван-дер-ваальсових сил також накладалося електричне поле вздовж кристалографічної осі С як з одночасним освітленням видимим світлом, так і без нього. Далі на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі С) отриманої наноструктури наносили контакти.

Імпедансні виміри в напрямку кристалографічної осі С виконані в діапазоні частот $10^{-3} + 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ЕСО СЕМІЕ» (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Усім досліджуваним «розширеним» зразкам до впровадження в них РЖ була притаманною лінійна вольтамперна характеристика в діапазоні напруг $-3 V + 3 V$.

3. Результати та їх обговорення

Впровадження РЖ в розширену кристалічну матрицю GaSe за нормальних умов призводить до дуже незначних змін його кінетичних і поляризаційних параметрів. Однак така ситуація міняється при формуванні GaSe<РЖ> в електричному полі як з освітленням, так і без нього. Так,

на рис. 2,а наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин шарів ($\rho(\omega)$) наноструктур GaSe<PЖ> отриманих і виміряних за різних умов.

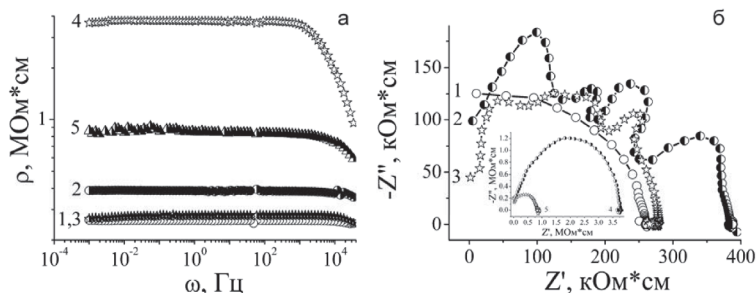


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу(а) та діаграми Найквіста (б), для наноструктури GaSe<PЖ>, синтезованої у електричному полі (2, 3) та електричному полі при одночасному освітленні (4, 5) і виміряні відповідно в темряві та при освітленні, (1) — вихідна розширена матриця

Насамперед видно, що $\rho(\omega)$ веде себе звиклим чином: низькочастотні вітки за рахунок вкладу перескокової провідності переходять у низспадаючі при високих частотах. Однак діаграми Найквіста — побудовані у комплексній площині залежності уявної складової імпедансу ($-Z''$) від його реальної частини (Z') радикально трансформуються порівняно з вихідною розширеною матрицею (рис. 2,б), набуваючи осциляційного характеру, як у темряві, так і при освітленні. Водночас слід відмітити зміну властивостей GaSe<PЖ> внаслідок її формування в електричному полі з одночасним освітлення. Власне останнє збільшуючи майже на порядок $\rho(\omega)$ в широкій частотній області 0,001–10⁴ Гц (рис. 2,а), нівелює частотну осциляцію $-Z''(\omega)$ (вставка на рис. 2,б) та збільшує (крива 4, 5 на рис. 2,а) фоточутливість. З другого боку спільне накладання електричного поля і поля світлової хвилі вздовж кристалографічної осі С забезпечує помітне зменшення тангенса кута електричних втрат до значень менших від 1 (рис. 3), але не сильно міняє діелектричну проникність ($\epsilon(\omega)$) (вставка на рис. 3). Останній параметр сильно зростає для структур отриманих лише в електричному полі, і досягає

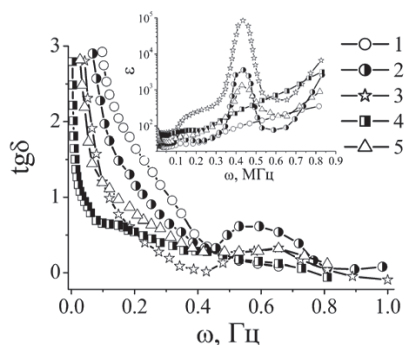


Рис. 3. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат та діелектричної проникності (на вставці), для наноструктури GaSe<PЖ>, синтезованої у електричному полі (2, 3) та електричному полі при одночасному освітленні (4, 5) і виміряні відповідно в темряві та при освітленні, (1) — вихідна розширена матриця

колосального значення (ріст в 1000 раз) в околі частоти 429 кГц при їх освітленні (вставка на рис. 3). Поєднання такого гігантського значення ϵ з низьким значенням $\text{tg } \delta$ очевидно є перспективним для створення надвисокоємких фотоварікапів.

На відміну від GaSe, впровадження PЖ в еквідистантно розширену матрицю InSe викликає помітний (майже в 2 рази) ріст питомого імпедансу вздовж кристалографічної осі С, та адекватного зменшення $\text{tg } \delta(\omega)$ без зміни характеру частотної залежності фоточутливості $\rho_{\text{темр}}/\rho_{\text{освіт}} \sim 1,6$. Діелектрична проникність дуже слабо міняється як за величиною, так і за частотною дисперсією. Вольтамперна характеристика — пряма лінія.

Найсуттєвіший вплив на кінетичні параметри вихідної матриці InSe (доречі як і GaSe) викликає спосіб формування наноструктури InSe<PЖ> з одночасним накладанням постійного електричного поля і освітлення. Він полягає в тому, що $\rho(\omega)$ не збільшується, а зменшується з одночасною радикальною зміною частотної залежності — практично зникає низькочастотна частотонезалежна вітка (рис. 4,а). Водночас на діаграмі Найквіста появляється горизонтальна низькочастотна ділянка (рис. 4,б). Та найпарадоксальнішою трансформацією терпить ВАХ — набуваючи вигляду складної кривої з тонкою структурою характерною для кулонівської блокади електричного струму (рис. 5). Власне парадоксальність ВАХ полягає не тільки у фор-

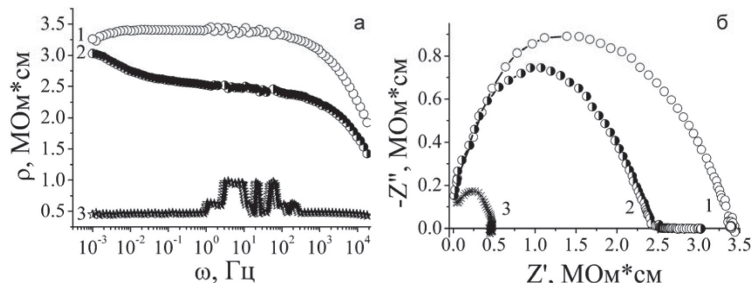


Рис. 4. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу(а) та діаграми найквіста (б), для наноструктури InSe<PЖ>, синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні і виміряні в темряві — (2) та при освітленні — (3), (1) — вихідна розширена матриця

мі кривої, але найперше — у відсутності від'ємної вітки струмів у діапазоні прикладеної напруги $-3 \div +3$ В, а по друге — у сильному гістерезисі. Перший із відзначених ефектів можна зрозуміти, допустивши формування внутрішніх полів фотоелектретної поляризації під час синтезу величиною більшою від 3 В, оскільки спосіб його проведення є адекватний способу фотоелектретування [8], і яка знаходиться в стані термодеполаризації за кімнатної температури. Певною підставою для такого допущення є те, що формуванню наноструктур InSe<PЖ> у електричному полі без одночасного освітлення відповідає звиклий характер ВАХ.

У другому випадку сильний гістерезис, внаслідок якого, зокрема, мінімум ВАХ не співпадає з нульовою напругою, а йі в свою чергу не відповідає нульовому значенню струму, свідчить про процеси зарядонакопичення і акумулювання енергії в такій наноструктурі. По суті мова іде про виявлення ефекту фотоакумуляції енергії

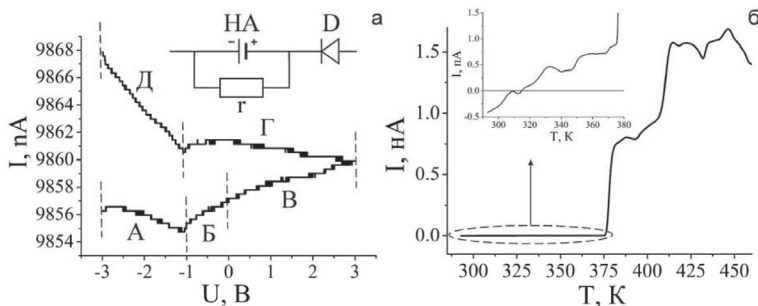


Рис. 5. ВАХ (а) та струми ТСД (б) наноструктури InSe<PЖ> синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні

видимого світла і створення, таким чином, прототипу нанофотоаккумулятора.

Виходячи з цього, поведінка ВАХ, зображеної рис. 5, може бути з прийнятною достовірністю пояснена на основі заступної схеми, наведеної на вставці до цього рисунка. У ній НА – наноаккумулятор, що генерує ЕРС за принципом терморозряду фотоелектретної поляризації, величиною більшою від 3 В. Власне така величина при закономірно високому значенні внутрішнього опору r і визначає однонаправленість струму в даному діапазоні прикладеної напруги. D – діодний перехід, утворений на міжфазній межі напівпровідник/родамін-Ж за рахунок орієнтації молекул останнього в електричному полі при формуванні наноструктури і ввімкнений у запираючому напрямку до генерованого НА струму. Тепер, якщо допустити неадекватність нелінійності ВАХ діода D та нелінійності зміни напруги на НА, викликані зміною величини і напрямку прикладеної зовнішньої напруги за несиметричного вигину зон при екрануванні електретної поляризації [9, 10], то:

- в області А (рис. 5) зменшення зовнішньої прикладеної від'ємної напруги від -3 до -1 В при «відкритому» діоді викликає зменшення струму на зовнішньому навантажувальному опорі за рахунок переважаючого росту опору D порівняно зі зменшенням компенсуючої дії зовнішньої напруги стосовно НА;
- подальше зменшення прикладеної від'ємної напруги (область Б) веде до росту струму найімовірніше із-за немонотонності (N-подібної) прямої вітки діодної характеристики та зменшенням компенсуючої дії зовнішньої напруги стосовно НА;
- в області В збільшення прикладеної додатньої напруги (діод D-закритий) відповідає росту спаду сумарної з НА напруги на зовнішньому опорі, що і викликає ріст струму;
- на ділянках Г і Д струм зростає як за рахунок зменшення опору діода D, так і внаслідок збільшення тер-

морелаксаційної електрорушійної сили НА, викликані захопленням носіїв прикладеним полем у довгоживучі стани на між фазних межах [13, 14].

Те що вищезапропонований механізм не суперечить незалежним експериментальним результатам, добре слідує з вигляду струмів термостимульованої деполаризації, виміряних зі швидкістю зміни температури $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ (рис. 6). Як видно із вставки до цього рисунка, в околі температури 315 К спостерігається перехід від релаксації гетерозаряду до релаксації гомозаряду, а колосальний ріст струмів при температурах вищих від 377 К

говорить про наявність великої концентрації глибоких пасткових центрів.

Цікавою є і фоторезистивна поведінка такої наноструктури: опромінення видимим світлом викликає низько-частотну деформацію Z' , і як наслідок – появу низько-частотного індуктивного відгуку. Це явище відоме як явище «від'ємної ємності» і в найзагальнішому випадку природа його зумовлена процесом захоплення інжектованих носіїв і їх утримання центрами прилипання впродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу [11, 12]. Це дає підстави пропонувати розробку нового виду приладів оптично керованих ліній затримки які безпосередньо можуть бути інкорпоровані в архітектуру наночипів.

Висновки

1. Спільне з електричним полем освітлення нівелює частотну осциляцію $Z'(\omega)$ та підвищує колосальний ріст ϵ , викликані першим чинником. В цьому випадку спряження колосального ϵ з низьким (< 1) значенням $\text{tg } \delta$ відкриває шлях для створення надвисокоємних фотоконденсаторів.
2. Синтез наноструктур InSe<PЖ> в електричному полі з одночасним освітленням радикально міняє характер зміни (порівняно з GaSe<PЖ>) Z' і $-Z''$ як за величиною, так і частотною залежністю, забезпечуючи при освітленні появу явища від'ємної ємності, що є перспективним для створення наноструктурованих ліній затримки, керованих оптично.
3. Одночасне освітлення при накладанні електричного поля в процесі формування наноструктури InSe<PЖ> ініціює акумулювання світлової енергії, та енергії постійного електричного поля формуючи підґрунтя для створення наноіоністорів і монофотоіоністорів.

Література

1. Лен Ж. М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы [Текст] // пер. с англ. Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН. – 1998. – № 334. – С. 279.
2. Стил Дж. В. Супрамолекулярная химия [Текст] / Дж. В. Стил, Дж. Л. Этвуд // пер. с англ.: в 2 т. – М : ИКЦ «Академкнига». – 2007. – С. 896.
3. Elhabiri M. Supramolecular edifices and switches based on metals [Текст] / M. Elhabiri, A-M. Albrecht-Gary // Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – Vol. 252. – P. 1079–1092.
4. Chevy A. Large InSe monocrystals grown a non – stoichiometric melt [Текст] / A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin // J. Cryst. Growth. – 1977. – Vol. 38. – № 1. – P. 118–122.

5. Lies R. M. A. III – VI Compounds [Текст] // Preparation and cryst. growth material with layered structure. Dordrecht-Boston. – 1977. – P. 225–254.
6. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds [Текст] // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol. 40. – P. 246–312.
7. Grigorchak I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics [Текст] / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // J. Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 191–195.
8. Сеслер Г. Электреты [Текст] // Мир, Москва. – 1983. – С. 486.
9. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики – полупроводники [Текст] // Москва : Наука, 1976. – С. 408.
10. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики [Текст]. – Москва : Наука, 1979. – С. 264.
11. Болтаев А. П. Отрицательная емкость в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si [Текст] / А. П. Болтаев, Т. М. Бурбаев, Г. А. Калюжная, В. А. Курбашов, Н. А. Пенин // Микроэлектроника. – 1995. – Т. 24. – № 4. – С. 291–294.
12. Поклонский Н. А. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p⁺-n переходов, облученных быстрыми электронами [Текст] / Н. А. Поклонский, С. В. Шпаковский, Н. И. Горбачук, С. Б. Ластовский // Физ. и техн. полупроводников. – 2006. – Т. 40. – Вып. 7. – С. 824–828.

У статті пропонується метод приведення кривих течії полімерів, неінваріантних відносно гідравлічного радіуса каналу, зокрема 4 × 32 мм, до інваріантного виду, для можливості використання віскозиметричних даних поліетилену низької густини при розрахунках некруглих каналів.

Ключові слова: поліетилен низької густини, гідравлічний радіус.

В статье предлагается метод приведения кривых течения полимеров, неинвариантных относительно гидравлического радиуса канала, в особенности 4 × 32 мм, к инвариантному виду, для возможности использования вискозиметрических данных полиэтилена низкой плотности при расчетах некруглых каналов.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, гидравлический радиус.

In article is offered the reducing method of the polymers flow curves, not invariant concerning hydraulic radius of the channel, especially 4 × 32 mm, to an invariant kind, for use possibility the viscosimetry data of low density polyethylene is offered at calculations of not round channels

Keywords: low density polyethylene, hydraulic radius.

1. Вступ

В наш час поліетилену широко використовуються в промисловості, як матеріали, що мають більш доцільне економічне використання, порівняно з матеріалами, що використовувались раніше. Внаслідок чого постає необхідність розрахунку параметрів технологічного процесу і обладнання, що реалізує виробничий процес.

Застосування гідравлічного радіусу як способу переходу від каналів прямокутного поперечного перерізу до круглих каналів при течії розплавів полімерів приводить до кривих течії, які неінваріантні відносно гідравлічного радіусу каналу [3]. Для пошуку кривих течії розплаву полімеру, які неінваріантні відносно гідравлічного радіусу каналу запропоновано використовувати порядок з гідравлічним радіусом реологічну змінну, яку умовно

УДК 678.057

ПОШУК КРИВОЇ ТЕЧІЇ ПОЛІЕТИЛЕНУ НИЗЬКОЇ ГУСТИНИ ДЛЯ КАНАЛУ 4 ММ × 32 ММ

В. І. Сівецький

Кандидат технічних наук, професор*

Контактний тел.: (044) 454-92-77, 050-440-98-95

Д. Д. Рябінін

Кандидат технічних наук, доцент**

Контактний тел.: 096-440-22-32

О. Л. Сокольський

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (044) 454-92-77, 066-218-64-76

E-mail: sokolkiev@ukr.net

С. А. Кривко

Аспірант**

E-mail: kryvkosergii@gmail.com

О. О. Окунь

Студент***

Контактний тел.: 066-934-13-90

*Кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування***

**Кафедра прикладної гідроаеромеханіки і механотроніки

***Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги 37, корпус 19, м. Київ, 03056