

УДК 537.312.5

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ПОЛИМЕРОВ

C. Э. Вайсберг, В. П. Синкарь, В. Л. Карпов

Известно, что электропроводность полимеров подвержена большим изменениям в поле действия ионизирующих излучений (электропроводность возрастает в ряде случаев на несколько порядков). При этом изменение носит обратимый характер — после прекращения облучения электропроводность возвращается к своему исходному значению.

Совокупность известных экспериментальных данных [1—8] (очень быстрый во времени скачок тока после введения источника облучения ~ 1 мксек; наличие значительной по величине наведенной проводимости при очень низких температурах (~ 100 ° К) и фототока у полимеров, подвергнутых низкотемпературному радиолизу, а также прямые эксперименты по определению знака и подвижности носителей тока в полимерах) свидетельствует о том, что наведенная проводимость полимеров, так же как и фотопроводимость диэлектриков и полупроводников, носит электронно-дырочный характер.

Количественная феноменологическая теория Роуза — Фаулера [9, 10], основанная на физической модели, принимающей наряду с равновесием процессов генерации — рекомбинации зарядов также и тепловое равновесие процессов захвата — выброса носителей ловушками, экспоненциально распределенными по энергии $dN_E/dE = (N/kT_1)e^{-E/kT_1}$, успешно объяснила зависимость наведенной электропроводности σ от мощности дозы облучения j

$$\sigma = \left(\frac{Gj}{k_p N} \right)^{\frac{T}{T_1+T}} (N_c)^{\frac{T}{T_1+T}} q\mu, \quad (1)$$

где G — выход свободных носителей на единицу дозы излучения, $k_p = VS_p$ — коэффициент рекомбинации зарядов (v — тепловая скорость носителя тока; S_p — сечение рекомбинации), N — концентрация ловушек любой энергии, T_1 — параметр распределения ловушек по энергии, °К, T — абсолютная температура, °К, $N_c \approx \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — эффективная плотность состояний вблизи дна зоны проводимости, q и μ — заряд и подвижность носителя тока соответственно. Из уравнения (1) видно, что $\sigma \sim j^\Delta$, где $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$. Согласно модели Роуза — Фаулера, коэффициент Δ имеет пределы возможных значений $0,5 < \Delta < 1$ и остается постоянным в очень широком интервале мощностей доз. Обычно параметр T_1 в несколько раз превышает T .

Ранее [11, 12] нами была изучена зависимость σ полиэтилена высокого давления (ПЭВД) от мощности дозы γ -излучения и температуры. В настоящей работе приводятся дополнительные результаты, полученные при исследовании радиационной электропроводности ПЭВД, а также данные по зависимости радиационной электропроводности ряда полимеров (полиэтилена низкого давления (ПЭНД), атактического полистирола (ПС), пластифицированного полиметилметакрилата (ПММА), политетрафторэтилена (ПТФЭ) двух типов, различающихся степенью ориентации, поликарбоната (ПК)) от мощности дозы, а также зависимость радиационной электропроводности некоторых из этих полимеров (ПТФЭ обоих типов, ПС) — от температуры. Для этих измерений была использована и в ряде случаев усовершенствована описанная ранее [11] методика измерения электропроводности полимеров в широком интервале температур в процессе γ -облучения.

Таблица 1

Экспериментальные значения коэффициента Δ для зависимости σ от j^Δ

Полимер	$T, ^\circ\text{K}$	Δ	Абсолютная погрешность, Δ	$T_1, ^\circ\text{K}$	$\frac{T_1}{T_1+T}$
ПЭВД	160	0,97	$\pm 0,03-0,04$	5180	0,91
	190	0,96		4550	0,895
	253	0,86		1550	0,865
	300	0,84		1600	0,84
	380	0,78		1350	0,81
ПЭНД	293	0,74	$\pm 0,04-0,06$	840	—
ПС	293	0,89		2370	—
ПММА	293	0,88		2150	—
ПТФЭ (слабоориентированный)	293	0,74		840	—
ПТФЭ (более ориентированный)	293	0,87		1960	—
ПК	293	0,67		600	—

Установлено, что в интервале мощностей доз 5—500 rad/сек для каждой из исследованных температур зависимость наведенной электропроводности от мощности дозы излучения хорошо соответствует модели Роуза — Фаулера с точки зрения величины и постоянства коэффициента Δ в выражении $\sigma \sim j^\Delta$ при изменении мощности дозы. В табл. 1 приведены значения коэффициента Δ , полученные нами экспериментально из зависимости $\lg \sigma = f(\lg j)$ и значения T_1 , вычисленные из выражения $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$. Для случая ПЭВД в табл. 1 приведены также для сравнения расчетные значения $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$ для различных температур, в основу которых положен параметр T_1 , вычисленный для случая $T = 300^\circ\text{K}$. Из таблицы видно, что экспериментальные и вычисленные значения коэффициента Δ для ПЭВД совпадают в пределах погрешности измерений, и параметр T_1 остается независимым от температуры, за исключением низких температур (160 и 190°К). Количественная оценка множителей уравнения (1) показывает, что зависимость наведенной электропроводности от абсолютной температуры определяется температурной зависимостью второго сомножителя уравнения и, следовательно, носит экспоненциальный характер (при $T_1 > T$) $\sigma \sim e^{\beta T}$, где $\beta = \ln N_c / (T_1 + T)$. Наши экспериментальные исследования, проведенные на ПЭВД, ПТФЭ и ПС в широком интервале температур (170—380°К), показали, что в определенных интервалах температур наблюдаются значительные отклонения от этой зависимости.

Из рис. 1 видно, что для большего значения коэффициента Δ , т. е. для большей величины параметра T_1 , имеет место меньший наклон прямолинейных участков этой зависимости, относящихся к крайним областям из исследованных температур. Форма кривых $\lg \sigma = f(T)$ не зависит от мощности дозы излучения (рис. 2). Однако плаго, наблюдающееся в области низких температур, с увеличением мощности дозы несколько сдвигается в сторону более высоких температур. Это плаго на кривой температурной зависимости связано, по-видимому, [13] с увеличением выхода G свободных носителей, обусловленным перекрыванием сфер действия кулоновского поля соседних стабилизованных зарядов по мере их накопления с понижением температуры или с повышением мощности дозы. По этой же причине при низких температурах должны получаться завышенные значения коэффициента Δ и T_1 (как, например, полученные значения Δ и T_1 для ПЭВД при 160 и 190°К, приведенные в табл. 1).

Другим возможным объяснением появления плаго на кривой температурной зависимости $\lg \sigma$ при низких температурах могло бы служить

также нестрогое распределение ловушек по единой экспоненте во всем интервале их энергий. Действительно, если для наиболее мелких ловушек такое распределение является значительно более пологим, т. е. если для них параметр T_1 будет гораздо больше, чем для других ловушек, то это также приведет к наблюдаемому плато на температурной зависимости

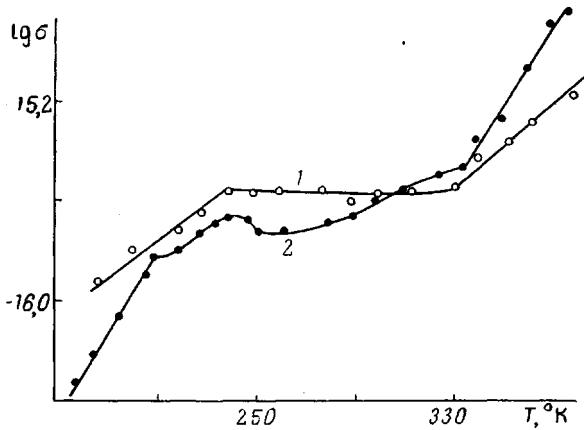


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma$ от T , $^{\circ}\text{К}$ для двух образцов ПТФЭ с $\Delta = 0,87$ (1) и $0,74$ (2); $j = 10$ (1) и 6 рад/сек (2)

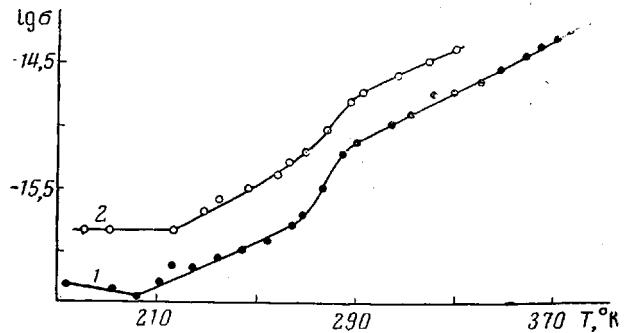


Рис. 2. Зависимость $\lg \sigma$ от T , $^{\circ}\text{К}$ для одного и того же образца ПЭВД, снятая при $j = 6$ (1) и 21 рад/сек (2)

и к более близкому к единице значению Δ при низких температурах, когда энергетическое положение уровня Ферми будет соответствовать этим мелким ловушкам.

Отклонение от общего вида линейной зависимости $\lg \sigma = f(T)$ наблюдается и при более высоких температурах. Например, для ПЭВД (рис. 2) такое отклонение наблюдается в интервале температур $270-290$ $^{\circ}\text{К}$ и приводит к более резкому увеличению σ с ростом T , в то время как для ПТФЭ (рис. 1) и ПС (рис. 3) отклонение имеет место в более широком интервале температур ($210-330$ и $220-320$ $^{\circ}\text{К}$) и приводит к менее резкому возрастанию σ . Эти отклонения, как показали дополнительные исследования, не связаны с временным запаздыванием установления стационарной концентрации носителей тока при переходе от одной температуры к другой в процессе эксперимента, что подтверждается отсутствием гистерезиса при изменении σ с повышением температуры и последующим ее понижением (см. рис. 3).

Следует особо подчеркнуть, что для каждого из исследованных полимеров (ПЭВД, ПС и оба типа ПТФЭ) наклоны линейных участков температурной зависимости $\lg \sigma$ до и после области отклонений совпадают

(см. табл. 2). Это свидетельствует о неизменности параметра T_1 . При этом параметр T_1 , вычисленный по экспериментально полученному (см. рис. 1—3) наклону (β') этих линейных участков зависимости $\lg \sigma = f(T)$ согласно выражению $\beta' = \beta/2,3 = \lg N_c/(T_1 + T)$, где $N_c \approx 10^{19}$, для всех исследованных полимеров хорошо совпадает с этим же параметром, вы-

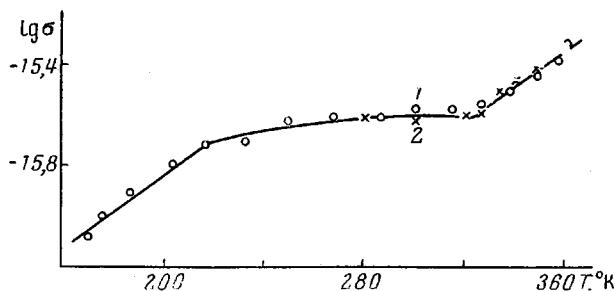


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma$ от T , °К для одного и того же образца ПС, снятая при $j = 30$ рад/сек; прямой (1), обратный ход по температуре (2)

численным из значения Δ (см. табл. 2), что является очень веским доводом в пользу применимости модели Роуза — Фаулера, несмотря на имеющиеся несоответствия в температурной зависимости σ в определенных температурных областях.

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициента β' для зависимости радиационной электропроводности от температуры

Полимер	Область температур, °К	β' , °К ⁻¹	$T_1 = \frac{19}{\beta'} - T_{cp}$, °К	$T_1 = \frac{\Delta}{1-\Delta} T$, °К
ПЭВД ($j = 6$ рад/сек)	200—260 ($T_{cp} = 230$)	0,0095	1770	1600
	290—380 ($T_{cp} = 335$)	0,0102	1530	1600
ПЭВД ($j = 21$ рад/сек)	210—270 ($T_{cp} = 240$)	0,0115	1410	1600
	290—380	0,0095	1670	1600
ПТФЭ ($\Delta = 0,74$)	180—210 ($T_{cp} = 195$)	0,0166	950	840
	330—380 ($T_{cp} = 355$)	0,0150	910	840
	190—240 ($T_{cp} = 215$)	0,0078	2220	1960
ПТФЭ ($\Delta = 0,87$)	320—380 ($T_{cp} = 350$)	0,0082	1970	1960
	170—220 ($T_{cp} = 195$)	0,0072	2440	2370
	320—360 ($T_{cp} = 340$)	0,0072	2280	2370

Отклонения в температурной зависимости σ от требуемой по модели Роуза — Фаулера в указанных температурных областях принципиально отличаются от соответствующего отклонения при наиболее низких из исследованных температур для ПЭВД, обсужденного выше. Это отличие заключается в том, что в последнем случае уменьшению коэффициента β'

отвечает согласованное (по измененному параметру T_1) увеличение коэффициента Δ , тогда как в первом случае такое согласование отсутствует, и при температуре 293° К попадающейся для ПТФЭ и ПС в область отклонений коэффициент Δ остается соответствующим параметру T_1 , характерному для участков до и после области отклонений.

Выдвинутая нами ранее гипотеза [12], отождествляющая ловушки электронов в полимерах со структурными дефектами, которыми являются,

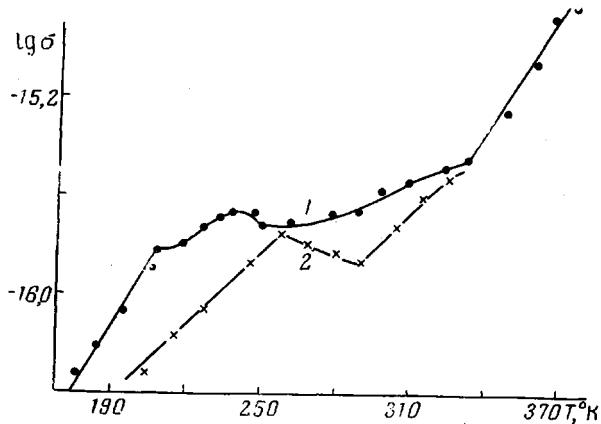


Рис. 4. Зависимость $\lg \sigma$ от T , °К для одного и того же образца ПТФЭ ($\Delta = 0,74$):

1 — исходный образец ($j = 6$ рад/сек); 2 — тот же образец, но облученный предварительно при 153° К дозой 3,5 Мрад в вакууме и затем нагретый до комнатной температуры ($j = 21$ рад/сек)

по-видимому, напряженные (деформированные) химические связи, позволяет объяснить указанные отклонения в температурной зависимости радиационной проводимости полимеров, так же как и пики термостимулированного тока, структурными превращениями, вызванными изменением температуры. При этих превращениях происходит перераспределение напряжений на связях таким образом, что концентрация ловушек — структурных дефектов изменяется, но распределение их по энергии средства к электрону, характеризуемое параметром T_1 , остается неизменным.

Такая изменяющаяся в температурной области структурного перехода концентрация ловушек N в соответствии с уравнением (1) приводит при уменьшении N с температурой к более резкой температурной зависимости σ (ПЭВД), а при увеличении N — к менее резкой (ПТФЭ, ПС). Изменение N при сохранении параметра T_1 соответствует случаю сдвига кривой распределения ловушек $dN_E/dE = Ae^{-E/kT_1}$ по оси энергий, что может быть интерпретировано как синхронное умельчение или углубление всех ловушек. Следует отметить, что величина N , входящая в уравнение (1), не обязательно является истинной концентрацией ловушек, она может быть лишь кажущейся концентрацией, которая соответствует экстраполяции кривой распределения $dN_E/dE = Ae^{-E/kT_1}$, характерной для средних и глубоких ловушек, на наиболее мелкие ловушки, не оказывающие влияния на радиационную проводимость при не очень низких температурах и не очень больших мощностях доз, при которых обычно проводят исследования радиационной проводимости полимеров.

Высказанные соображения о причине указанных отклонений в зависимости $\lg \sigma = f(T)$ в связи со структурными переходами подтверждаются тем обстоятельством, что эти отклонения совпадают по интервалам температур их проявления для исследованных полимеров с интервалом температур, где наблюдаются для тех же полимеров максимумы термостимулированного тока [14, 15], обусловленные размораживанием подвиж-

ности в молекулярных цепях [16—19]. Связь структуры полимера с радиационной проводимостью обнаружена в работе [20], авторы которой наблюдали сильные изменения σ и Δ при закалке образцов, а также при их радиационном сшивании или деструкции при предварительном облучении определенной дозой. Нами исследовано влияние радиационной деструкции ПТФЭ, вызванной предварительным облучением дозой 3,5 Мрад в вакууме при 153° К (с последующим отогревом), на температурную зависимость радиационной проводимости. Эти данные в сравнении с данными для исходного образца приведены на рис. 4, из которого видно, что изменяется абсолютная величина σ , наклон β' линейных участков зависимости $\lg \sigma = f(T)$ и температурный интервал отклонений между этими участками.

Выводы

1. Исследованы зависимости радиационной проводимости σ ряда полимеров от мощности дозы j и температуры T .

2. Показано, что определенные линейные участки зависимости $\lg \sigma = f(T)$ по их наклону для всех исследованных полимеров количественно согласуются в рамках модели Роуза — Фаулера со значением коэффициента Δ в зависимости $\sigma \sim j^\Delta$.

3. Обнаружены области температур с отклонением от требуемого моделью Роуза — Фаулера вида зависимости $\lg \sigma = f(T)$. Отклонения объяснены структурными переходами в полимерах, сопровождающимися изменением концентрации ловушек, которые отождествлены со структурными дефектами, обусловленными, по-видимому, напряженными (деформированными) химическими связями в молекулах.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

- D. M. Compton, G. T. Cheneay, R. A. Poll, J. Appl. Phys., **36**, 2434, 1965.
- Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Ж. физ. химии, **40**, 1327, 1966.
- Ф. Ф. Коджесирров, Ф. И. Коломойцев, А. Я. Якунин, Изв. ВУЗов, Физика, 1962, № 2, 142.
- Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1357.
- K. Yahagi, A. Danno, J. Appl. Phys., **34**, 804, 1963.
- H. J. Wintle, A. Charlesby, Photochem. Photolol., **1**, 23, 1962.
- T. Tanaka, Japan. J. Appl. Phys., **6**, 1371, 1967.
- E. H. Martin, J. Hirsch. Solid State Communications, **7**, 279, 1969.
- A. Rose, R. C. A. Revie, **12**, 369, 1951.
- J. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236, 464, 1956.
- С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **3**, 454, 1969.
- С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Ф. Степанов, В. Л. Карпов, Высоко-молек. соед., **A11**, 2577, 1969.
- Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, **1**, 567, 1967.
- В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **1**, 561, 1967.
- В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **3**, 438, 1969.
- H. Woodward, J. Sauer, J. Appl. Phys., **28**, 1073, 1957.
- Y. Onzawa, J. Wada, Japan. J. Appl. Phys., **3**, 436, 1964.
- W. S. Durrell, E. C. Stump et al., J. Polymer Sci., **B3**, 831, 1965.
- D. McCall, D. Douglass, Appl. Phys. Letters, **7**, 12, 1965.
- K. Yahagi, K. Shinohara, J. Appl. Phys., **37**, 310, 1966.

**INVESTIGATION OF RADIATION-INDUCED ELECTRIC
CONDUCTIVITY IN POLYMERS**

S. E. Vaisberg, V. P. Sichkar', V. L. Karpov

Summary

The dependence of the radiation-induced electric conductivity of high pressure polyethylene (HPPE), low pressure polyethylene (LPPE), polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), polycarbonate (PC) and two types of polytetrafluoroethylene (PTFE) on the dose rate j , and for HPPE, PS and PTFE also on temperature T , has been experimentally studied in the γ -radiation field of Co^{60} . In accordance with the Rose-Fowler model, the dependence $\sigma \sim j^\Delta \cdot 10^{\beta' T}$ is shown to be valid when the numerical values of the coefficients Δ and β' are correlated with the traps distribution parameter T_1 using the expressions $\Delta = T_1 / (T_1 + T)$ and $\beta' = 19 / (T_1 + T)$. Some temperature regions have been found to deviate from this correlation. These temperature regions correspond to those of structural transitions. The results are interpreted assuming the electron traps to be associated with structure defects.