

УДК 547.64 : 621.3.011.5 : 537.531

**ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ИМПУЛЬСНОГО γ -НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

B. B. Зубов, Ю. А. Зысин, Ю. Ф. Тутуров, В. Ф. Хохряков

Как известно, большой интерес представляет изучение свойств диэлектриков при воздействии импульсного ионизирующего излучения. Относительно большое количество работ в этом направлении посвящено электропроводности диэлектриков. Ранее опубликованы методика измерений относительных изменений диэлектрической проницаемости и изменений тангенса угла потерь, а также предварительные данные по исследованию диэлектрических свойств ряда полимерных материалов при облучении импульсным γ -нейтронным потоком [1].

Данная работа посвящена изучению процессов, связанных с изменением электрических свойств диэлектриков в поле импульсного γ -нейтронного излучения.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы из полиэтилена (ПЭ), политетрафторэтилена (ПТФЭ), полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА).

Измерения относительных изменений диэлектрической проницаемости — $\Delta \epsilon / \epsilon_0$ и изменений тангенса угла потерь — $\Delta \operatorname{tg} \delta$ проводили на частоте 100 кГц по методике, описанной в работе [1].

Испытуемые материалы облучали γ -нейтронными импульсами колоколообразной формы с полушириной ~ 3 мсек. Средняя энергия нейтронов $\sim 0,5$ МэВ.

Мощность поглощенной дозы рассчитывали с помощью метода, описанного в [2], по известным величинам интенсивностей нейтронной и γ -компонент в месте расположения образцов.

На рис. 1 приведены зависимости $\Delta \epsilon / \epsilon_0$ от мощности поглощенной дозы для ПЭ, ПС, ПММА, ПТФЭ при трех температурах. Характерными особенностями этих зависимостей (за исключением зависимостей при температурах, близких к азотной) является наличие областей насыщения. Для ПЭ и ПС наблюдается сравнительно слабое влияние температуры на предельные значения $\Delta \epsilon / \epsilon_0$.

Изменение тангенса угла потерь для ПЭ и ПС при облучении колоколообразными импульсами имеет вид двухгорбых кривых. Максимумы на этих кривых незначительно смещаются с понижением температуры в сторону более низких интенсивностей (в пределах 15—10%), однако с учетом погрешностей определения последних можно считать, что наблюдаемым при различных температурах максимальным значениям изменения $\operatorname{tg} \delta$ соответствует одна и та же мощность поглощенной дозы. Для ПЭ она равна $\sim 1,1 \cdot 10^8$, для ПС $\sim 4,6 \cdot 10^7$ рад/сек. Минимальное же значение $\Delta \operatorname{tg} \delta$ соответствует максимальной величине интенсивности излучения в импульсе.

В отличие от ПС и ПЭ для ПТФЭ и ПММА зависимости $\Delta \epsilon / \epsilon_0$ при температурах, близких к азотной (для ПТФЭ — 84° К, для ПММА — 77° К), пропорциональны мощности поглощенной дозы и лежат ниже зависимо-

стей, имеющих область насыщения, которые получены при более высоких температурах. Изменение тангенса угла потерь у ПТФЭ также имеет вид двугорбой кривой. Однако при 84°К двугорбая кривая трансформируется в одногорбую. Зависимость $\Delta \operatorname{tg} \delta$ от мощности поглощенной дозы при 84°К для ПТФЭ представлена на рис. 2. Она достаточно хорошо описывается функцией вида $\sim I^a$, где $a = 1/2$.

Обсуждение результатов

Для объяснения наблюдаемых поляризационных эффектов были привлечены физические представления, которые использовались также в работах по исследованию электропроводности в некоторых материалах под

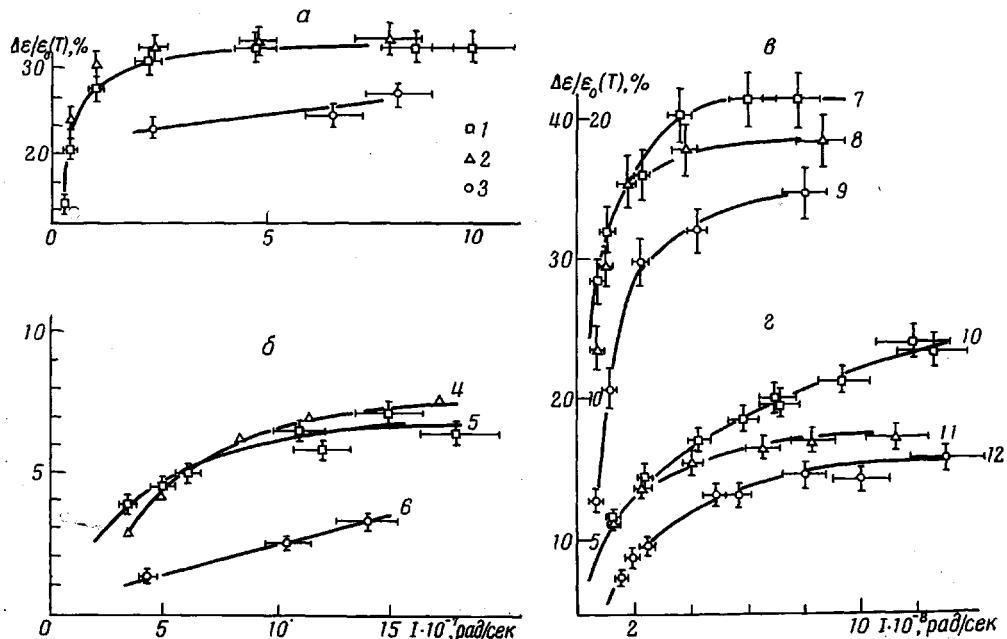


Рис. 1. Зависимость $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ от мощности поглощенной дозы для ПММК (на оси абсцисс — $I \cdot 10^8$ рад/сек) (а); ПТФЭ (б); ПС (в) и ПЭ (г) при 293 (1, 5, 9, 12), 113 (2, 11); 77 (3, 10), 166 (4); 84 (6, 7) и 145°К (8)

облучением [3, 4]. Согласно этим положениям, основная масса электронов, образующихся в результате взаимодействия излучения с веществом, термализуется и в силу высокой концентрации ловушек стабилизируется на них, не покидая кулоновского поля своих положительных ионов, которые (после термализации) будем считать неподвижными. Пары, электроны которых стабилизированы на ловушках (назовем их связанными), могут гибнуть двумя путями: во-первых, вследствие нейтрализации зарядов в паре после выхода электронов из ловушек, во-вторых, вследствие возможной рекомбинации зарядов вновь рожденных пар, электроны которых еще не захвачены ловушками (будем называть их свободными) с зарядами связанных пар при большой концентрации последних. Тогда без учета повторного прилипания (после выхода электрона с ловушкой связанный пар тотчас же гибнет) и рекомбинации между зарядами свободных пар процесс накопления и гибели связанных и свободных пар в единице объема можно описать системой уравнений

$$\begin{aligned} dr/dt &= G'I - k_1Nr - k_2rn \\ dn/dt &= k_1Nr - n/\tau_s - k_2rn \\ N_0 &= N + n, \end{aligned}$$

где r — концентрация свободных пар, электроны которых не стабилизированы в ловушках; n — концентрация связанных пар; N_0 — концентрация ловушек; k_1, k_2 — константы скорости, соответственно описывающие процессы захвата и рекомбинации свободных пар; τ_s — время жизни электрона на ловушке; G' — радиационный выход пар электрон — ион; I — мощность поглощенной дозы, выраженная в единицах $10^2 \text{ эв/сек} \cdot \text{см}^3$.

Найдем концентрацию свободных и связанных пар для стационарного случая.

При низких интенсивностях облучения или малом времени жизни электрона на ловушке, когда $\frac{k_1}{k_1 + k_2} N_0 \gg \tau_s G' I$, $n = \tau_s G' I$, $r = \frac{G' I}{k_1 N_0}$. При высоких интенсивностях облучения или большом времени жизни электрона на ловушке, когда

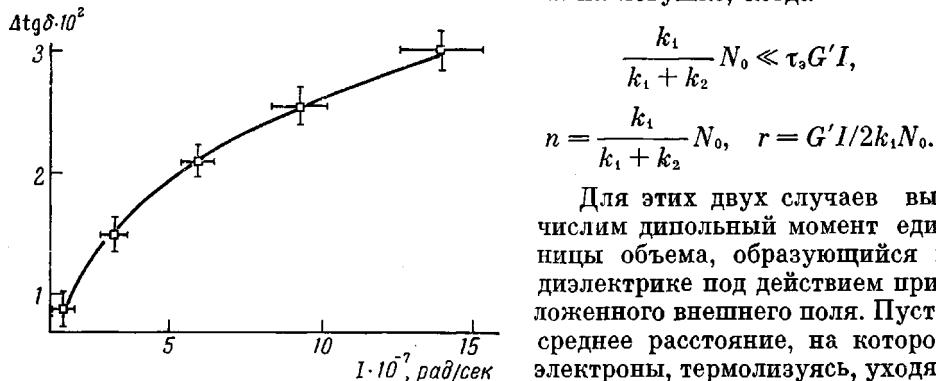


Рис. 2. Зависимость $\Delta \operatorname{tg} \delta$ от мощности поглощенной дозы для ПТФЭ при 84°K

для этих двух случаев вычислим дипольный момент единицы объема, образующийся в диэлектрике под действием приложенного внешнего поля. Пусть среднее расстояние, на которое электроны, термализуясь, уходят от «своих» положительных ионов, — y_0 , а среднее время от момента термализации электронов до их захвата ловушками — $1/k_1 N$. Для упрощения расчетов будем считать, что электроны термализуются с одинаковой вероятностью либо в направлении, совпадающем с направлением внешнего поля, либо в направлении, противоположном ему. Можно показать, что если напряженность внешнего поля $E \ll e/\epsilon_0 y_0^2$, а время таково, что расстояние L , проходимое подвижным зарядом от места термализации до захвата ловушкой, мало по сравнению с y_0 , то для электронов, движущихся по полю, L равно

$$L' \simeq e\mu / k_1 N \epsilon_0 y_0^2 + \mu E / k_1 N,$$

для электронов же, движущихся против внешнего поля,

$$L'' \simeq e\mu / k_1 N \epsilon_0 y_0^2 - \mu E / k_1 N,$$

где μ — подвижность электронов; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная среды.

Величина элементарного момента при этом будет равна

$$p_{\text{эл}} = e(L' - L'') = 2e\mu E / k_1 N$$

Тогда процесс образования дипольного момента единицы объема при включении внешнего поля с учетом деполяризации, обусловленнойнейтрализацией связанных пар, можно записать в виде

$$\frac{dp}{dt} = \frac{e\mu E}{k_1 N} k_1 N, - (1/\tau_s + k_2 r) p$$

Отсюда относительное изменение диэлектрической проницаемости и изменение тангенса угла потерь, оцениваемые по изменению амплитуд реактивной и активной составляющих тока, для установившегося процесса со-

ответственно равны

$$\Delta \varepsilon / \varepsilon_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} e \mu r \frac{1/\tau_a + k_2 r}{\omega^2 + (1/\tau_a + k_2 r)^2}, \quad (1)$$

$$\Delta \operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} e \mu r \frac{\omega}{\omega^2 + (1/\tau_a + k_2 r)^2} \quad (2)$$

Из соотношений (1), (2) видно, что для случая высоких интенсивностей, когда $k_2 r \gg 1/\tau_a$ и $(k_2 r)^2 \gg \omega^2$, относительное изменение диэлектрической проницаемости не зависит, а изменение тангенса угла потерь обратно пропорционально мощности дозы,

т. е.

$$\Delta \varepsilon / \varepsilon_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} e \mu / k_2,$$

$$\Delta \operatorname{tg} \delta = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} e \mu / k_2 \frac{2k_1 N_0 \omega}{k_2 G' I} \quad (3)$$

Максимальное же значение изменения тангенса угла потерь должно наблюдаться при мощности поглощенной дозы, равной

$$I = \frac{2k_1 N_0 \omega}{k_2 G'}, \quad (4)$$

что следует из условия $\frac{d \Delta \operatorname{tg} \delta}{d I} = 0$. Качественный ход зависимостей

(1) и (2) от мощности поглощенной дозы совпадает с экспериментальными. Соотношение (3) показывает также, что незначительное влияние температуры на величину предельных значений $\Delta \varepsilon / \varepsilon_0$, обнаруженное экспериментально для ПЭ и ПС, может быть связано со слабой температурной зависимостью отношения μ / k_2 .

Тот факт, что максимальное изменение тангенса в широком диапазоне температур наблюдается для этих же материалов при одной и той же мощности поглощенной дозы (в пределах погрешности ее определения), свидетельствует, исходя из формулы (4), о независимости от температуры отношения концентрации связанных пар к радиационному выходу $\frac{k_1 N}{k_2} / G'$.

Для объяснения характера изменений диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь для ПТФЭ при температурах, близких к азотной, сделаем допущение, что в этом материале наряду с имеющимися ловушками в процессе облучения возникают нестабильные дефекты, являющиеся активными центрами захвата свободных зарядов. Возможно, что для электронов в ПТФЭ ими являются короткоживущие радикалы атомов фтора (как отмечалось в статье [5], радикалы атомов фтора, например, в тетрафторэтилене нестабильны даже при 4°К). Процесс накопления дефектов запишем в виде $\frac{dN_d}{dt} = G_d I - k_p N_d^2$, где G_d — радиационный выход дефектов, а k_p — константа скорости рекомбинации.

Считая, что процесс накопления центров захвата в ПТФЭ при облучении импульсами полусинусоидальной ~ 3 мсек является установившимся, найдем их концентрацию $N_d = \sqrt{G_d I / k_p}$.

Полная концентрация ловушек — $N_l = N_0 + \sqrt{G_d I / k_p}$. Так как скорость химических реакций, как правило, резко падает с понижением тем-

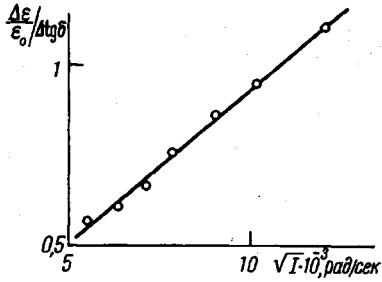


Рис. 3. Зависимость отношения $(\Delta \varepsilon / \varepsilon_0)_{T=84^\circ \text{К}} / (\Delta \operatorname{tg} \delta)_{T=84^\circ \text{К}}$ от \sqrt{I} для ПТФЭ. По оси абсцисс следует читать $\sqrt{I \cdot 10^{-6}} \text{ рад/сек}$

пературы, то концентрация ловушек при температурах, близких к азотной, и высоких мощностях поглощенных доз может уже определяться только вновь образующимися центрами, и зависимости $\Delta\epsilon / \epsilon_0$ и $\Delta \operatorname{tg} \delta$ примут вид

$$(\Delta\epsilon / \epsilon_0)_T = \frac{4\pi}{\epsilon_0} e \mu / k_2 \cdot \frac{(k_2 G' / 2k_1 \sqrt{G_d / k_p})^2 I}{\omega^2 + (k_2 G' / 2k_1 \sqrt{G_d / k_p})^2 I} \quad (5)$$

$$(\Delta \operatorname{tg} \delta)_T = \frac{4\pi}{\epsilon_0} e \mu / k_2 \cdot \frac{\omega k_2 G' / 2k_1 \sqrt{G_d / k_p}}{\omega^2 + (k_2 G' / 2k_1 \sqrt{G_d / k_p})^2 I} \sqrt{I} \quad (6)$$

При этом отношение $(\Delta\epsilon / \epsilon_0)_T / (\Delta \operatorname{tg} \delta)_T = [k_2 G' / 2\omega k_1 \sqrt{G_d / k_p}] \cdot \sqrt{I}$. Действительно, экспериментально построенная зависимость (рис. 3)

$$(\Delta\epsilon / \epsilon_0)_{T=84^\circ \text{ К}} / (\Delta \operatorname{tg} \delta)_{T=84^\circ \text{ К}} \text{ от } \sqrt{I}$$

является линейной. Таким образом, для ПТФЭ формулы (5) и (6) достаточно хорошо описывают экспериментально наблюдаемые зависимости $(\Delta\epsilon / \epsilon_0)_T$ и $(\Delta \operatorname{tg} \delta)_T$ от мощности поглощенной дозы при 84° К . Определенная из рис. 3 мощность поглощенной дозы, при которой $(\Delta\epsilon / \epsilon_0)_{T=84^\circ \text{ К}} / (\Delta \operatorname{tg} \delta)_{T=84^\circ \text{ К}} = 1$, равна $1,15 \cdot 10^8 \text{ рад/сек}$. Данной мощности дозы при 293° К соответствует близкое предельному значение $\Delta\epsilon / \epsilon_0 = 6,5\%$; при $84^\circ \text{ К} - 2,9\%$.

Отношение $(\Delta\epsilon / \epsilon_0) / (\Delta\epsilon / \epsilon_0)_{T=84^\circ \text{ К}} = 2,24$. То же — отношение из формул (3), (5) равно $(\Delta\epsilon / \epsilon_0) / (\Delta\epsilon / \epsilon_0)_{T=84^\circ \text{ К}} = 2 \cdot \mu / k_2 / (\mu / k_2)_{T=84^\circ \text{ К}}$. Из сопоставления экспериментально найденного отношения с теоретическим можно сделать вывод, что отношение μ / k_2 и в ПТФЭ, так же как в ПЭ и ПС, практически не зависит от температуры (для ПТФЭ $(\mu / k_2) / (\mu / k_2)_{T=84^\circ \text{ К}} = 1,12$).

Примем константу скорости рекомбинации связанных и свободных пар равной соответствующему коэффициенту, описывающему процесс рекомбинации свободного носителя с зарядом на ловушке, не образующем связанный пару. Можно показать [6], что температурная зависимость такого коэффициента выражается соотношением $k_2 \sim T^{-3/2}$. Следовательно, в этом случае отношение μ / k_2 не будет зависеть от температуры, если температурная зависимость подвижности определяется рассеянием носителей на фонах, т. е. $\mu \sim T^{-3/2}$. Ниже приведены величины μ / k_2 и $\frac{k_1 N_0}{k_2 G'}$ для ПЭ, ПС, ПТФЭ и ПММА, найденные экспериментально.

Материалы	ПЭ	ПС	ПТФЭ	ПММА
$\mu / k_2 \cdot 10^{-4}, (\text{с.м.} \cdot \text{с})^{-1}$	10	50	7,6	48
$\left(\frac{k_1 N_0}{k_2} \right) \cdot 10^{-13}, \text{с.м.}^{-3}$	5,3	2,3	1,7	—

Авторы выражают признательность Е. Л. Фракевичу и Б. С. Яковлеву за обсуждение данной работы.

Выводы

1. Получены экспериментальные зависимости относительных изменений диэлектрической проницаемости и изменений тангенса угла потерь от мощности поглощенной дозы при разных температурах для ряда полимерных материалов: полиэтилена (ПЭ), полистирола (ПС), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиметилметакрилата (ПММА).

2. Обнаружено, что при облучении образцов из ПЭ, ПС, ПТФЭ, ПММА мощным γ -нейтронным импульсом зависимости $\Delta\epsilon / \epsilon_0$ от мощности поглощенной дозы имеют область насыщения, а тангенс угла потерь сначала

растет, затем, достигнув максимального значения, начинает падать с увеличением интенсивности излучения.

3. Наблюдаемые поляризационные эффекты объяснены на основе следующих предположений:

а) основная масса электронов, образующаяся в результате взаимодействия излучения с веществом, термализуется и захватывается ловушками, не покидая кулоновского поля «своих» положительных ионов; б) возможна рекомбинация между зарядами свободных и связанных пар при большой концентрации последних.

4. На примере ПТФЭ показано влияние вновь образующихся под действием излучения ловушек на характер зависимостей исследуемых параметров.

Поступила в редакцию
5 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Зубов, В. Ф. Хохряков, Ю. Ф. Тутуров, Высокомолек. соед., А9, 2746, 1967; Б11, 324, 1969.
2. Ф. А. Махлис, И. М. Колпаков, Атомная энергия, 1, 48, 1965.
3. Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Ж. физ. химии, 40, 1327, 1966.
4. Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, 1, 567, 1967.
5. В. И. Муромцев, М. А. Брук, Р. А. Асатуров, И. Г. Ахведиани, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, 2, 369, 1968.
6. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 86.

CHANGE IN THE DIELECTRIC PARAMETERS OF SOME POLYMERIC MATERIALS UNDER PULSED GAMMA-NEUTRON IRRADIATION

V. V. Zubov, Yu. A. Zysin, Yu. F. Tuturov, V. F. Khokhryakov

Summary

Experimental results are presented on the action of pulsed γ -neutron radiation on the dielectric permeability and the loss factor of polystyrene, polyethylene, oriented polytetrafluoroethylene, poly(methyl methacrylate). The reversible changes in these parameters have been studied for the case of irradiation with pulses of the half-width 3 msec. The maximum absorbed dose per pulse has not exceeded 10^6 rad. The dependences of the relative changes in dielectric permeability $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ on the absorbed dose rate at various temperatures have been obtained. The greatest deviation of $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ (40%) has been observed for polystyrene. The change in the loss factor for these materials under irradiation can be represented by a double-peaked curve. Under the assumption that the polarization effects observed are caused by the capture of charge pairs by traps, a model is considered on the basis of which relations have been obtained for the dependences of the relative changes in dielectric permeability and the loss factor on the absorbed dose rate. The effect of the traps newly-formed under the action of radiation on the nature of the dependences of the parameters studied has been demonstrated, as exemplified by polytetrafluoroethylene.