

УДК 541(64+15) : 537.2

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
ПОЛИМЕРА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ И ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ
ИЗБЫТОЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА,
СОЗДАННЫХ ИОНИЗИРУЩИМ ОБЛУЧЕНИЕМ**

Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Ванников А. В.

Методом кристаллического счетчика были определены значения $g\mu t$ (g – радиационный выход носителей заряда, μ – микроскопическая подвижность, t – время жизни квазисвободного носителя заряда) у ПЭ с разной степенью кристалличности и ПММА. У ПЭ были исследованы также зависимости $g\mu t$ от температуры. Установлено, что степень кристалличности и температура оказывают слабое влияние на значения $g\mu t$. При переходе от ПЭ к ПММА $g\mu t$ уменьшается на порядок. На примере ПС показано, что молекулярная масса \bar{M}_v оказывает слабое влияние на радиационную электропроводность σ_p при увеличении ее от 10^5 до 10^7 . Отмечена корреляция между изменением плотности материала (в результате предварительной обработки и сжатия) и изменением σ_p .

Добавочная радиационная электропроводность σ_p , наведенная ионизирующим излучением, описывается уравнением

$$\sigma_p = nq\mu, \quad (1)$$

где q и μ – заряд и микроскопическая подвижность свободных носителей заряда, а n – их концентрация. Показано [1–5], что в случае стационарного режима при облучении

$$\sigma_p = A \left(\frac{GI}{K_p N} \right)^{\Delta} q\mu, \quad (2)$$

где G – выход свободных носителей заряда (электронов, дырок) на 100 эв поглощенной энергии ($G \approx 0,1$); I – мощность поглощенной дозы облучения; K_p – коэффициент рекомбинации; N – концентрация ловушек; Δ – коэффициент, зависящий от температуры ($0,5 \leq \Delta \leq 1,0$); A – характеристическая постоянная материала, зависящая от температуры.

В случае нестационарного режима при кратковременном облучении

$$\sigma_p^* = gI\tau q\mu \quad (\tau = 1/K_s N; \quad K_s = v_t S_a), \quad (3)$$

где g – радиационный выход носителей заряда (электронов, дырок) на 100 эв поглощенной энергии ($g \approx 1,0$); v_t – термическая скорость носителя ($v_t \sim T^{n/2}$); S_a – поперечное сечение захвата на ловушку ($S_a \sim T^{n/2-n}$ [6]); K_s – коэффициент захвата на ловушку; τ – время жизни носителей заряда до захвата на ловушку.

Установлено [7], что σ_p зависит от предыстории образца материала (отжига, предварительного облучения). Поэтому представляло интерес выяснение влияния относительного содержания аморфной и кристаллической фаз, химического строения мономерного звена, длины цепной молекулы и плотности полимерного материала на концентрацию и подвижность избыточных носителей заряда.

Известно, что кристаллическая фаза характеризуется высокоупорядоченной структурой, поэтому подвижность и концентрация носителей в ней могут заметно отличаться от значения этих параметров в аморфной фазе. В табл. 1 для ПЭ с разной степенью кристалличности, определенной методом рентгеноструктурного анализа, приведены численные значения величины $g\mu t$. Они получены известным методом кристаллического счетчика, основанным на изучении движения избыточных неравновесных носителей, генерированных в приповерхностном слое образца материала импульсом ($\tau_{имп}=0,1-10$ мксек) низкоэнергетических электронов ($E_0=4$ кэв).

Таблица 1

Влияние относительного содержания кристаллической фазы с на величину $g\mu t$ (температура комнатная)

Материал	$c, \%$	$g\mu t \cdot 10^{11}, \text{см}^2/\text{с}$	$g\mu t^*, \text{см}^2/\text{с}$
Полиэтилен высококристаллический (ПЭВК)	98	3,2	—
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	50	1,3	$0,4 \cdot 10^{-11}$
Парафин [8]	~50	2,6	—

В табл. 1 для сравнения приведены также значения $g\mu t^*$, полученные авторами при исследовании мгновенной компоненты импульсной электропроводности (уравнения (1) и (3)), когда $\tau_{имп}=3$ мксек, энергия ускоренных электронов $E_e=4,5$ Мэв.

Из табл. 1 видно, что значения $g\mu t$, полученные двумя методами, различаются приблизительно в 3 раза, что обусловлено, вероятно, неточностью определения мощности поглощенной дозы при исследовании импульсной электропроводности.

Так как численные значения параметров v_t , S_t и g для одного и того же класса полимерных материалов (неполярные углеводороды), близких по химическому строению, вряд ли изменяются заметно, то можно ожидать, что те изменения $g\mu t$, которые мы наблюдаем, обусловлены в основном изменением параметров μ и N . Если считать, что в ПЭВК в силу высокой упорядоченности его структуры (ближнего и дальнего порядков) концентрация ловушек меньше или равна концентрации ловушек в ПЭНП, то из данных табл. 1 следует, что изменение относительного содержания кристаллической фазы почти на 50% слабо влияет на микроскопическую подвижность избыточных носителей заряда.

В настоящее время характер движения неравновесных носителей заряда (в аморфных и частично кристаллических полимерах) под действием приложенного электрического поля окончательно не установлен. Считается, что в зависимости от условий эксперимента движение может носить либо прыжковый, либо зонный характер [9]. Была исследована зависимость величины $g\mu t$ от абсолютной температуры. На рис. 1 приведены зависимости $g\mu t=f(T)$ для ПЭВК и ПЭНП. Видно, что в ПЭВК в интервале 293–353° К $g\mu t$ уменьшается с повышением температуры пропорционально $\sim T^{-\frac{1}{2}}$, а в ПЭНП зависимость $g\mu t$ от T в интервале 253–353° К практически отсутствует. Предполагая, что $g \approx \text{const}(T)$, а концентрация ловушек N с ростом температуры несколько уменьшается ($N \sim T^{-1}$), так что $g\mu t \approx \text{const}(T)$, мы получим для микроскопической подвижности в ПЭВК $\mu \sim T^{-\frac{1}{2}}$, что, как и следовало ожидать, соответствует зонному механизму движения избыточного носителя заряда, когда подвижность его определяется в основном рассеянием на тепловых колебаниях решетки. В ПЭНП (техническая пленка), имеющем менее упорядоченную структуру, можно ожидать, что рассеяние на ионизованных центрах (в том числе примесного

характера), когда $\mu \sim T^n$, конкурирует с рассеянием на колебаниях решетки. Вероятно, поэтому в данном материале зависимость $g_{\text{дт}}$ от T в интервале 253–353° К практически отсутствует. На слабую зависимость $g_{\text{дт}}$ от T в широком интервале температур указывают также данные по исследованию мгновенной компоненты импульсной электропроводности [3, 4] в ПС и других материалах.

Была измерена также дрейфовая подвижность $\mu_{\text{др}}$ избыточного неравновесного носителя заряда в интервале 293–366° К для ПЭНП (рис. 2). Оказалось, что подвижны преимущественно дырки, причем при 293° К в процессе продолжительного измерения, когда образец в течение десятка

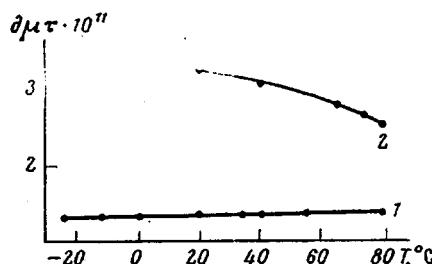


Рис. 1. Зависимость $g_{\text{др}}$ от температуры: 1 – ПЭНП, 2 – ПЭВК ($g_{\text{др}} \sim T^{-1/2}$)

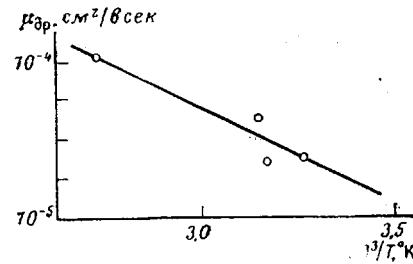


Рис. 2. Зависимость $\mu_{\text{др}}$ от температуры для ПЭНП

минут находился в сильном электрическом поле ($\sim 10^6 \text{ в/см}$) $\mu_{\text{др}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{в.сек}$, а кажущаяся энергия активации $E_a = 0,27 \text{ эв}$. Известно, что

$$\mu_{\text{др}} \approx \mu \frac{N_c}{N} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (4)$$

где N_c – плотность состояний в зоне проводимости вблизи ее дна.

Подставляя в уравнение (4) значения $\mu_{\text{др}}$, E_a , $N_c = 10^{19}$ и $N \approx 10^{17} (\text{см}^3)^{-1}$ [6], можно оценить значения микроскопической подвижности μ . Она оказалась равной $\sim 0,010 \text{ см}^2/\text{в.сек}$. Используя полученные значения для μ и зная численные значения $g_{\text{дт}}$ для ПЭНП (табл. 1), можно оценить значение τ в этом материале. Оно будет $\sim 10^{-9} \text{ сек}$. Исследование σ_p ПЭНП в процессе импульсного воздействия электронного облучения ($\tau_{\text{имп}} = 70 \text{ нсек}$) показывает, что $\tau < 10^{-8} \text{ сек}$, и это согласуется с оценкой, полученной нами.

Установлено [10], что в полярных материалах, мономерное звено которых содержит боковую группу и имеет значительный дипольный момент, как правило, $g_{\text{дт}}$ имеет более низкие значения. Например, в ПММА $g_{\text{дт}} = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{в}$, т. е. в 10 раз меньше, чем $g_{\text{дт}}$ в ПЭНП. Так как параметр g в ПММА во всяком случае не меньше, чем в ПЭНП ($\epsilon_{\text{ПММА}} > \epsilon_{\text{ПЭНП}}$, где ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость), то можно считать, что уменьшение $g_{\text{дт}}$ обусловлено соответствующим изменением величины $\mu_{\text{др}}$. В ПММА не было обнаружено сигнала (в пределах чувствительности метода), связанного с дрейфом неравновесных носителей заряда через пленку материала под действием внешнего электрического поля ($\sim 10^5 \text{ в/см}$). Это относится и к дыркам, и к электронам в интервале температур 253–353° К. Известно, что полярность материала слабо влияет на величину микроскопической подвижности μ . Слабое влияние на ее величину, как показано нами, оказывает также относительное содержание аморфной и кристаллической фаз. Поэтому можно предположить, что резкое уменьшение $g_{\text{дт}}$ и $\mu_{\text{др}}$ в аморфном ПММА по сравнению с ПЭНП обусловлено значительным увеличением концентрации ловушек в ПММА (более чем в 10 раз). В полимерном материале с высокой концентрацией боковых полярных групп, оказывающих, по-видимому, влияние на струк-

туру материала, можно ожидать более высокую вероятность стабилизации избыточного носителя заряда, а значит, и большую концентрацию ловушек.

Введение донорной добавки трифениламина (ТФА) в количестве 0,3 мол. % ($\sim 2 \cdot 10^{19}$ частиц/1 г исходного ПММА), как показано в работе [10], увеличивает значение μ_{dp} так, что при 323–333°К оно равно $\sim 10^{-5}$ см²/в·сек; значение g_{dt} при этом остается приблизительно тем же. Кроме того, значения σ_p исходного ПММА и ПММА с добавкой ТФА, полученные при γ -облучении Co^{60} (режим длительного воздействия облучения) отличаются незначительно (рис. 3). Нам кажется, что совокупность

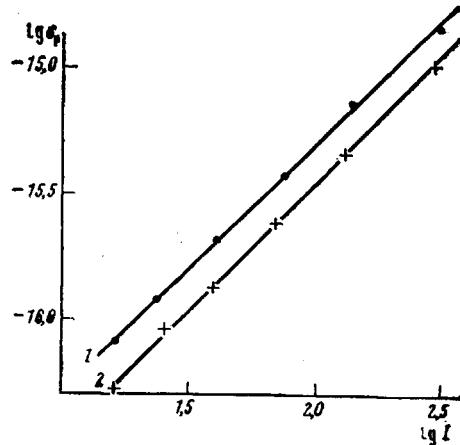


Рис. 3

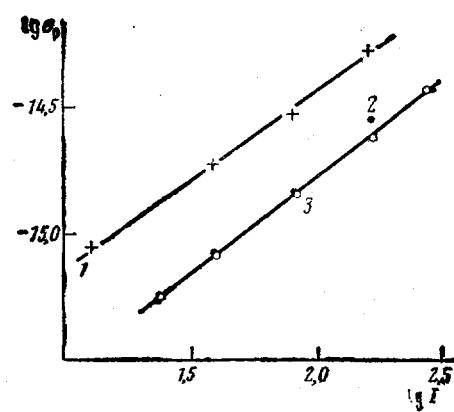


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости логарифма σ_p от мощности дозы I γ -облучения Co^{60} при комнатной температуре для ПММА (1) и ПММА+0,3 мол.% ТФА (2)

Рис. 4. Зависимости логарифма σ_p от мощности дозы I γ -облучения Co^{60} при комнатной температуре для ПС с $M_v \cdot 10^{-6} = 11$ (1), 0,14 (2) и 4,0 (3)

Рис. 5. Зависимость σ_p от давления при γ -облучении Co^{60} для ПЭНП (1), ПЭТФ (2) и ПП (3)

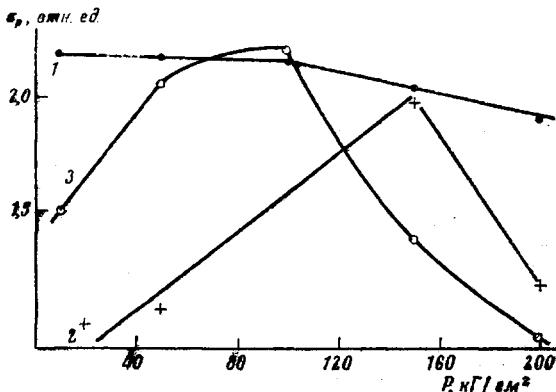


Рис. 5

этих экспериментальных фактов можно объяснить, если предположить, что донорная добавка уменьшает глубину ловушек исходного ПММА, увеличивая тем самым μ_{dp} (уравнение (4)), а это равносильно кажущемуся уменьшению концентрации ловушек N в уравнении (2). С другой стороны, она уменьшает также и радиационный выход носителей заряда, оказывая как бы защитное влияние на ПММА. В результате этого σ_p практически не изменяется. Защитное действие донорно-акцепторных добавок на ПММА, в результате которого деструкция макромолекул за счет эффективного рассеяния энергии возбуждения заметно снижается, было описано ранее [11]. Следует отметить, что введение акцепторной добавки (хлоранила) в таком же количестве не оказывает заметного влияния на значения g_{dt} , μ_{dp} , σ_p .

Представляло интерес также выяснить, в какой степени влияет длина молекулы (а следовательно, молекулярная масса) на микроскопическую

подвижность μ и радиационную электропроводность σ_p . Нами была исследована σ_p (при действии γ -излучения Co^{60}) ПС*, имеющего разную молекулярную массу M_v . Ниже и на рис. 4 приведены полученные данные.

$M_v \cdot 10^{-6}$	0,14	4,0	11
$\sigma_p \cdot 10^{15} (\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$	1,0	1,0	2,2
Δ	$0,72 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,03$

Относительная погрешность в определении σ_p не превышала 20 %. Как видно, увеличение M_v от $1,4 \cdot 10^5$ до $4,0 \cdot 10^6$ (~ в 30 раз) не приводит к изменению σ_p и Δ . Поэтому можно было ожидать, что дальнейшее увеличение M_v от $4 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^7$ (в ~3 раза) также не изменяет σ_p и Δ . Однако этого не наблюдается: σ_p заметно увеличивается (в ~2 раза). Вероятно, такое поведение является особенностью ПС с очень высокой молекулярной массой. Так как численные значения параметров G , μ и K_p (уравнение (2)) в этих близких по химическому строению материалах вряд ли изменяются, то увеличение σ_p связано с уменьшением концентрации ловушек N . Вероятно, по этой же причине увеличивается в 5 раз $\delta\mu$ при переходе от парафина к ПЭНП (табл. 1). Известно, что избыточный электрон

Таблица 2

Изменение σ_p и Δ в зависимости от изменения плотности ρ в результате предварительной обработки исходного материала

Материал исходный	Способ обработки исходного материала	$\delta\sigma_p$, %	$\delta\Delta$, %	$\delta\sigma_p$, % при 20 рад/сек
ПЭНП	Стожженный Предварительно облученный дозой 300 Мрад	+12 +12	+24 +33	~0 ~0
ПЭВП	После двух-трехкратной вытяжки при комнатной температуре	-3	0	-86
ПММА (получен прессованием из порошка)	Получен прессованием из органического стекла	+3,5	0	+240
Полиэпоксид ЭД-5+ +15 вес. ч. отвердителя (полиэтиленполиамина)	Содержит 20 вес. ч. трикризилфосфата (жесткий компаунд) Содержит 20 вес. ч. диоктилсебацината (эластичный компаунд)	+3 -7	+12 -22	0 -0

При мечание. + — увеличение, — — уменьшение. Определение плотности проводили методом гидростатического взвешивания в гептане. Отжиг ПЭНП проводили в течение 30 мин. при 180°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Относительные погрешности в определении σ_p , $\delta\sigma_p$ и Δ не превышали 2, 20 и 8 % соответственно.

поляризует окружающую среду своим электрическим полем [12], в результате чего ловушка, где он стабилизируется, углубляется пропорционально энергии, затраченной на поляризацию. Так как поляризация в полимерных материалах связана также с движением отдельных участков цепных молекул (дипольная поляризация), то уменьшение подвижности этих участков при данной температуре в ПС с очень высокой молекулярной массой может привести к тому, что ловушки для носителей заряда будут более мелкими, а это равнозначно кажущемуся уменьшению N в уравнении (2).

В настоящее время большинство авторов считают, что роль ловушек могут выполнять межмолекулярные полости (диаметром в несколько ангстрем, т. е. своего рода рыхлые места в структуре материала [13]. По-

* 293°K ; ϵ , $\operatorname{tg}\delta$ и ρ совпадают в пределах погрешности измерений ($\operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь; ρ — плотность материала (определялась методом градиентных труб)).

этому можно ожидать, что между изменением плотности материала $\delta\rho$ и изменением абсолютных значений σ_p ($\delta\sigma_p$) и коэффициента Δ ($\delta\Delta$) будет корреляция. В табл. 2 приведены данные по некоторым материалам, подтверждающие существование такой корреляции. Видно, что изменение плотности в пределах 12%, которое не может привести к заметному изменению σ_p за счет изменения мощности поглощенной дозы I , вызывает значительное изменение σ_p и коэффициента Δ . Такое изменение (до 240%) абсолютного значения σ_p (при постоянстве Δ), так же как и изменение коэффициента Δ на 12–30% (при постоянстве абсолютного значения σ_p), означает изменение концентрации ловушек более чем в 10 раз [7].

Рыхлость материала можно до некоторой степени уменьшить путем его сжатия под давлением, а значит, можно ожидать увеличения σ_p образца материала в результате его сжатия. На рис. 5 приведены зависимости относительного изменения σ_p при $I \approx 100$ рад/сек и $T = 293^\circ\text{K}$ от давления для ПП, ПЭТФ и ПЭНП. Видно, что увеличение P от 10 до 100 кГ/см² у ПП и от 20 до 150 кГ/см² у ПЭТФ приводит к относительному увеличению σ_p на 30 и 80% соответственно (у ПЭНП при увеличении давления от 10 до 200 кГ/см² σ_p практически не изменялась). При дальнейшем увеличении P до 200 кГ/см² у этих материалов наблюдалось снижение σ_p : на 50% у ПП и 60– у ПЭТФ. Это снижение может быть обусловлено преобладающим ростом (с увеличением P) концентрации другого вида ловушек (напряженных участков цепей).

В заключение авторы выражают благодарность Ю. А. Зубову и В. И. Селиховой за предоставление образцов высококристаллического ПЭ, а также Б. В. Котову и В. Н. Луховицкому за предоставление образцов ПММА с донорно-акцепторными добавками и ПС с различной молекулярной массой.

Филиал научно-исследовательского
Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова
Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236, 1956, 464.
2. D. K. Nichols, V. A. J. van Lint, IEEE Trans. Nucl. Sci., 1966, N5, 119.
3. F. N. Cottage, IEEE Trans. Nucl. Sci., 1965, N5, 147.
4. D. Compton, G. Cheney, R. Poll, J. Appl. Phys., 36, 2434, 1965.
5. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, Д. Д. Городской, С. Э. Вайсберг, Электронная техника. Материалы, 1975, № 4, 85.
6. С. Э. Вайсберг, Сб. Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, гл. 5, стр. 390.
7. В. П. Сичкарь, Высокомолек. соед., A17, 1314, 1975.
8. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Физика твердого тела, 7, 1667, 1965.
9. Ю. А. Видади, Л. Д. Розенштейн, Е. А. Чистяков, Физика твердого тела, 11, 219, 1969.
10. А. В. Ваников, А. Д. Гришина, Е. И. Меркулов, Высокомолек. соед., A18, 183, 1976.
11. В. А. Боровкова, Диссертация, 1974.
12. Л. Д. Ландау, С. И. Пекар, Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 419, 1948.
13. K. Funabashi, P. Herley, M. Buxton, J. Chem. Phys., 43, 3939, 1965.