

УДК 541.(64+15):537.311

**ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНО-ДОНОРНЫХ ДОБАВОК  
НА РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Сичкарь В. П., Тютнев А. П.*

Установлено, что такой акцептор электронов, как молекулярный кислород  $O_2$ , при комнатной температуре не оказывает заметного влияния на радиационную электропроводность  $\sigma_r$  целого ряда полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, лавсана, тефлона, полихлорвинала, полимимида), в которых константа диффузии молекул  $O_2$  изменяется в широких пределах (более чем в 100 раз). Диффузионный поток  $O_2$  в этих материалах создавался перепадом давления. Исследовано влияние акцепторно-донорных добавок более сложного химического строения (антрахинонового красителя, антрацена, нафтиламинового красителя, хлоранила, трифениламина) на полистирол и полиметилметакрилат при комнатной температуре как в процессе непрерывного  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$ , так и в процессе импульсного ( $\tau_{имп}=40$  нсек) электронного облучения. Концентрация добавки антрахинонового красителя в ПС варьировалась от  $10^{-3}$  до  $\sim 10^{-1}$  моль/л. Обнаружено, что первые три добавки значительно снижают  $\sigma_r$  исходных материалов. Зависимость величины эффекта от концентрации добавки в ПС проходит через максимум при  $\sim 10^{-2}$  моль/л. Высказано предположение, что молекулы добавки взаимодействуют с исходными (структурными) ловушками материала, изменения их глубину, концентрацию и сечение захвата.

Известно, что введение акцепторно-донорных добавок в кристаллические полупроводниковые материалы приводит к значительному увеличению или уменьшению их проводимости в зависимости от свойства добавки и ее концентрации в исходной матрице [1]. Однако в аморфных и частично кристаллических полупроводниковых материалах добавки, даже в значительных концентрациях ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), часто вообще не приводят к ощутимым изменениям величины электронно-дырочной проводимости [1–3]. Это обусловлено, вероятно, тем, что такие материалы с неупорядоченной структурой уже содержат уровни захвата носителей тока — ловушки [4], которые способны принимать активное участие в процессе переноса. Величина эффекта от введения акцепторно-донорной добавки (ловушки с узким распределением по глубине) будет определяться способностью последней конкурировать в процессе захвата носителей тока с исходными ловушками, имеющими, как правило, более широкое непрерывное распределение, т. е. будет пропорциональна отношению  $(N_1 S_1 + N_0 S_0) / N_0 S_0$ , где  $N_1$  и  $N_0$  — концентрации в 1 см<sup>3</sup>, а  $S_1$ ,  $S_0$  — сечения захвата молекул добавки и исходных ловушек соответственно.

Установлено, что свободный кислород  $O_2$ , растворенный в материале, является хорошим акцептором электрона. Это приводит к появлению в материалах, насыщенных  $O_2$ , дополнительных максимумов на кривых радиотермолюминесценции и термостимулированного тока при низких температурах [4–6]. Высказывалось предположение, что  $O_2^-$  благодаря своей высокой подвижности диффундирует к центру рекомбинации, где электрон освобождается и взаимодействует с зарядом противоположного

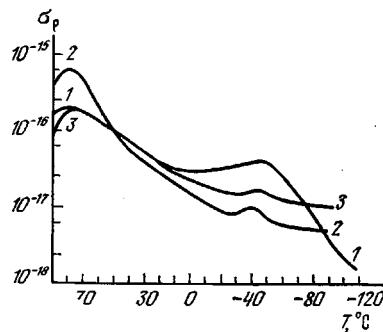
знака, т. е. рекомбинирует. Тогда при комнатной температуре, когда скорость диффузии  $O_2^-$  значительно выше, чем при низкой температуре, можно ожидать значительного влияния этого акцептора на радиационную электропроводность  $\sigma_p$ .

Нами была исследована  $\sigma_p$ , наведенная  $\gamma$ -излучением  $Co^{60}$ , ряда полимерных пленок толщиной 20–60  $\mu\text{м}$  (полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), политетрафторэтилена (ПТФЭ), ПВХ, ПП и полиимида (ПМ-1)) в условиях, когда в исследуемом образце по направлению (или против) внешнего электрического поля создавался диффузионный поток молекул кислорода, обусловленный перепадом давления (со стороны высоковольтного электрода – атмосфера или атмосфера, насыщенная  $O_2$ ; со стороны измерительного электрода – динамический вакуум  $10^{-3}$  тор). Радиационная электропроводность (мощность дозы  $I \sim 43$  рад/сек), измеренная в этих условиях, совпадала в пределах 20–30% с  $\sigma_p$ , измеренной на этом же образце, при тех же значениях  $I$  и  $T$ , но в вакууме  $10^{-3}$  тор (и со стороны высоковольтного, и со стороны измерительного электродов). Известно, что коэффициент диффузии  $O_2$  в этих материалах изменяется от  $<10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек в ПМ-1 до  $3,5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек в ПЭНП [7], а концентрация растворенного в материале кислорода достаточно велика. Например, в тонкой пленке ПЭНП при комнатной температуре и атмосферном давлении воздуха в аморфной фазе находится до  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> молекул  $O_2$  [8]. Так как захваченных при данной температуре и мощности дозы зарядов (в том числе и на молекулах  $O_2$ ) значительно больше (на несколько порядков), чем свободных зарядов [4], а коэффициент диффузии  $O_2$  в ПЭНП, например, близок (в пределах двух – трех порядков) по абсолютной величине к дрейфовой подвижности  $\mu_{dr}$  свободных носителей заряда, то отсутствие эффекта влияния молекулярного кислорода на  $\sigma_p$  указывает на незначительное время жизни электрона на  $O_2$  при комнатной температуре, а значит вклад ионной составляющей (за счет движения  $O_2^-$ ) в радиационную проводимость пренебрежимо мал. При низких температурах ( $<-90^\circ$ ), когда время жизни электрона на  $O_2$  значительно увеличивается, вклад ионной составляющей также будет мал вследствие сильного (на порядки) снижения коэффициента диффузии. Однако активное участие  $O_2$  (как малоподвижной ловушки) при низких температурах в процессах захвата – освобождения электронов обуславливает те эффекты (дополнительные максимумы), о которых было сказано выше.

Нами исследована радиационная электропроводность аморфных полимеров ПС и ПММА, содержащих другие (более сложные по химическому строению) акцепторно-донорные добавки (антрахиноновый краситель (I), трифениламин (II), нафтиламиновый краситель (III), антрацен (IV), хлоранил (V) при комнатной температуре в процессе непрерывного  $\gamma$ -облучения  $Co^{60}$  в интервале мощностей доз 15–200 рад/сек и в процессе импульсного ( $t_{imp}=40$  мсек) электронного ( $E_e=8,0$  МэВ) облучения. Образцы (в виде тонких пленок 20–100  $\mu\text{м}$ ) были получены из раствора исходного материала (и добавки) в толуоле высокой степени очистки или, как ПММА, в этилацетате. Пленки после приготовления сушили в вакууме при  $60^\circ$  несколько часов. Добавки в количестве до  $10^{-1}$  моль/л ( $\sim 10^{20}$  частиц/см<sup>3</sup>) равномерно распределены по объему образца. Изучение спектров поглощения ПС и ПММА с добавкой I и без нее, растворов антрахинонового красителя в толуоле разных концентраций (от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  моль/л), а также антрахинонового красителя, нанесенного в виде тончайшего слоя на кварцевое стекло, рентгеноструктурный анализ указанной добавки и пленок ПС с разными концентрациями антрахинонового красителя дают основание предполагать, что добавки распределены в исходной матрице не в виде ассоциатов, состоящих из многих молекул, а скорее всего на молекулярном уровне.

В таблице показано, во сколько раз снижается радиационная электропроводность исходного материала по сравнению с радиационной электропроводностью материала с добавками в случае действия непрерывного  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  и импульсного электронного облучения. Там же приведены концентрации добавок, которые в исследуемом интервале доз ( $\sim 1$  Мрад) не претерпевают заметного изменения в результате радиолиза, и их сродство к электрону. Из таблицы следует, что величина эффекта (снижение  $\sigma_p$ ) от введения акцепторно-донорных добавок зависит как от химической структуры самой добавки, так и от структуры полимера. Так, например, добавки в виде сочлененных бензольных колец (I, III и IV) дают больший эффект, несмотря на более слабые донорно-акцепторные свойства, по сравнению с другими добавками (II и V). С другой стороны, одна и та же добавка (например, I) обуславливает отличающиеся по величине эффекты в разных по строению полимерах: ПС и ПММА. Следует отметить, что введение  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л антрахинонового красителя в ПС

увеличивает диэлектрическую константу  $\epsilon$  (измеренную на частоте 200 Гц) исходного материала более чем на 20%. Это должно привести к некоторому увеличению  $\sigma_p$  (~ в 1,5 раза) при непрерывном воздействии облучения за счет увеличения выхода свободных носителей тока. На рисунке приведены кривые ТСТ, полученные после нагревания предварительно облученных (доза ~0,3 Мрад) при низкой (<-100°) температуре



Зависимость от температуры наведенной  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  электропроводности  $\sigma_p$  образцов ПС (1), ПС+ $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л добавки I (2) и ПС+ $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л добавки I (3), предварительно подвергнутых низкотемпературному радиолизу; доза облучения ~0,3 Мрад; скорость нагревания 2 град/мин

образцов исходного ПС и ПС +  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л добавки I. Видно, что при  $T > 60^\circ$  ТСТ ПС с  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л добавки I имеет более высокие значения, чем ТСТ исходного ПС и ПС с большим количеством добавки ( $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л), однако интегралы токов в исследованном интервале температур у этих образцов близки по величине (увеличение тока в об-

#### Влияние различных добавок на радиационную проводимость некоторых аморфных полимеров

| Добавка   | Средство к электрону, эВ | Содержание добавки, моль/л | Исходный материал  | Снижение радиационной проводимости после введения добавки |                                  | Коэффициент $\Delta$ |
|---|--------------------------|----------------------------|--------------------|---|----------------------------------|----------------------|
|   |                          |                            |                    | непрерывное $\gamma$ -облучение ( $I=28$ рад/сек)         | импульсное электронное облучение |                      |
| Антракиноновый краситель (1,4,5,8-тетрааминоантрахинон) | —                        | 0                          | ПС ( $M_v=10^7$ )  | —   | —                                | $0,71 \pm 0,02$      |
|   |                          | $6,7 \cdot 10^{-3}$        |                    | 5 раз   | —                                | $0,77 \pm 0,02$      |
|   |                          | $2,0 \cdot 10^{-2}$        |                    | 12 »  | —                                | $0,84 \pm 0,03$      |
|   |                          | $4,0 \cdot 10^{-2}$        |                    | 7 »   | —                                | $0,76 \pm 0,02$      |
| Антрапен<br>Нафтиламиновый краситель (1,8-нафтилдиамин) | 0,5–1,4                  | $2,0 \cdot 10^{-2}$        | »                  | 4 »   | 4 раза                           | $0,71 \pm 0,02$      |
|   |                          | $1,0 \cdot 10^{-1}$        |                    | 7 »   | —                                | $0,76 \pm 0,02$      |
|   |                          | —                          |                    | 3 »   | 3 раза                           | —                    |
| Хлоранил  | 1,5–2,5                  | $3,0 \cdot 10^{-2}$        | ПС                 | 1,6 »   | —                                | —                    |
| »   | 1,5–2,5                  | $3,0 \cdot 10^{-3}$        | ПММА, $\Delta=1,0$ | Не снижает  | —                                | 1,0                  |
| Трифениламин<br>Антракиноновый краситель                | Донор                    | $3,0 \cdot 10^{-3}$        | »                  | 1,4 раза  | —                                | 1,0                  |
|   | —                        | $4,0 \cdot 10^{-2}$        | »                  | 3 »   | —                                | 1,0                  |

ласти высоких температур, связанное с увеличением концентрации глубоких ловушек, сопровождается его уменьшением при низких температурах, где освобождаются в основном мелкие ловушки). Вместе с тем из таблицы следует, что добавки (даже в больших концентрациях) не изменяют существенно коэффициент  $\Delta$  (он по-прежнему остается  $\leq 1$ ), т. е. непрерывный характер распределения ловушек по глубине, по-видимому, сохраняется.

Согласно существующей физической модели [2, 4],  $\sigma_p$  при непрерывном воздействии облучения описывается уравнением

$$\sigma_p = (GI/K_p N)^{\Delta} (N_c)^{1-\Delta} q \mu; \quad K_p = \frac{4\pi q \mu}{\epsilon},$$

где  $q$  и  $\mu$  — заряд и подвижность носителей тока соответственно,  $K_p$  — коэффициент рекомбинации,  $N_c \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $G$  — выход свободных носителей заряда на 100 эВ поглощенной энергии. Используя имеющиеся в литературе оценки для  $\mu$  ( $0,01 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ ) [9],  $G$  (0,09) и  $N$  ( $10^{18-19} \text{ см}^{-3}$ ) [10] в ПС, а также те значения коэффициента  $\Delta$ , которые приведены в таблице, можно рассчитать, во сколько раз уменьшится  $\sigma_p$  ПС после введения  $6,7 \cdot 10^{-3}$  и  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л добавки I. Полученные таким образом значения удовлетворительно согласуются с экспериментом. Однако при больших концентрациях добавки такого согласия не наблюдается. Чтобы расчетные и экспериментальные значения удовлетворительно совпадали и в этом случае, необходимо предположить, что при больших концентрациях антрахинонового красителя происходит не только изменение распределения ловушек по глубине, но и уменьшение [3] (или уменьшение концентрации) самих ловушек. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что молекулы исследованных добавок, не изменяя существенно природы ловушек (структурные дефекты), изменяют их концентрацию (как центры, вблизи которых появление структурных дефектов более вероятно [11]), распределение по глубине и сечение захвата (молекула добавки, являясь составной частью структурного дефекта, может существенно изменить его размеры и поляризумость). Изменением общей концентрации ловушек и их сечения захвата можно объяснить и уменьшение  $\sigma_p$  при импульсном воздействии облучения (таблица). Возрастание  $\sigma_p$  ПС при больших концентрациях добавки I может быть также обусловлено изменением характера проводимости, а именно появлением дополнительной примесной зоны проводимости.

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

Поступила в редакцию  
20 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mott, Э. Девис, Электронные процессы в некристаллических веществах, «Мир», 1974.
2. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, НИИТЭХим, вып. 7(97), 1976, стр. 3.
3. В. П. Сичкарь, А. В. Ванников, С. Э. Вайсберг, Высокомолек. соед., A19, 1623, 1977.
4. С. Э. Вайсберг, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 376.
5. R. H. Partridge, The radiation chemistry of macromolecule, ed. M. Dole, New York — London, 1972, стр. 194.
6. Y. Suzuki, T. Mizutani, M. Ieda, K. Yasuda, Japan. J. Appl. Phys., 15, 1999, 1976.
7. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 66.
8. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., 283A, 312, 329, 1965.
9. F. N. Coppage, R. G. Kepler, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-13, 127, 1966.
10. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев, С. Э. Вайсберг, Высокомолек. соед., B17, 767, 1975.
11. Б. Т. Коломиец, Э. А. Лебедев, Физика твердого тела, 8, 1136, 1966.

THE EFFECT OF ACCEPTOR-DONOR ADDITIVES  
ON THE RADIATIVE ELECTRICAL CONDUCTIVITY  
OF CERTAIN POLYMERIC MATERIALS

*Sichkar' V. P., Tyutnev A. P.*

S u m m a r y

It has been found that molecular oxygen ( $O_2$ ) at room temperature does not have a noticeable influence on a radiative electrical conductivity ( $\sigma_r$ ) of different polymeric materials (PE, polypropylene, polyester fibers, polytetrafluoroethylene, PVC, polyimide), in spite of the fact that the diffusion constant of  $O_2$  molecules in these materials varies in several orders of magnitude. The diffusional flux of  $O_2$  in these materials is created by means of pressure drop. The effect of different acceptor — donor additives (anthraquinone dye-AD, anthracene-A, naphthylamine dye-NA, chloranil-CA, triphenylamine-TPA) on  $\sigma_r$  of polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA) has been investigated at room temperature both in the process of continuous  $\gamma$ -radiation of  $Co^{60}$ , and also in the process of impulse ( $\tau_{imp}=40$  ns) electron irradiation. The concentration of AD additive to PS varies from  $0.1^{-3}$  to  $\sim 10^{-1}$  mole/l. It has been found that the first three additives considerably decrease  $\sigma_r$  of the initial materials. The dependence of effect value on the AD additive concentration in PS passes through the maximum at  $\sim 10^{-2}$  mole/l. It is proposed that the molecules of additive interact with the initial traps changing their depth, concentration and capture cross-section.

---