

УДК 541.64:537.311

ОБРАТИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
ПОЛИИМИДА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ

Тютнек А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В.,  
Ванников А. В.

Исследована кинетика установления и спада электропроводности, возбуждаемой в полиииде при облучении его импульсами ускоренных электронов (энергия частиц 8 МэВ, длительность импульса 40 нсек и 2 мксек). Установлено, что задержанная компонента индуцированной излучением электропроводности состоит из быстрой ( $\tau_{1/2}=150$  нсек) и медленной ( $\tau_{1/2}=2$  мксек) составляющих. Предполагается, что быстрая составляющая связана с перераспределением захваченных зарядов с мелких на более глубокие ловушки, в то время как медленная составляющая ответственна за наблюдющийся экспериментально негомогенный характер процесса рекомбинации носителей заряда, созданных в полиииде облучением. Показано, что релаксация наведенной электропроводности после окончания облучения не зависит от напряженности электрического поля. Получена оценка величины дрейфовой подвижности захваченных зарядов при комнатной температуре:  $\mu_{dr}=3,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ .

Широкое применение полимерных материалов в атомной технике поставило на повестку дня вопрос об исследовании свойств этих материалов при воздействии ионизирующих излучений. Установлено, что наряду с необратимыми изменениями свойств наблюдаются обратимые изменения ряда физических параметров, в частности электропроводности, которая резко возрастает при воздействии ионизирующих излучений. Особенно значительным обратимое увеличение электропроводности становится при воздействии мощных импульсов ионизирующего излучения. Необратимыми изменениями электропроводности при этом можно пренебречь, так как доза излучения за один импульс, как правило, достаточно мала ( $\leqslant 10^6$  рад). Исследование обратимого изменения электропроводности полимерных материалов важно также и с научной точки зрения, так как позволяет исследовать кинетику накопления и гибели избыточных зарядов, созданных ионизирующим облучением, вnano- и микросекундной области. Поэтому метод импульсной проводимости как взятый сам по себе, так и в совокупности с другими методами регистрации короткоживущих частиц радиолиза (спектрофотометрическим, спектрографическим, методами люминесценции и ЭПР) получает в настоящее время большое распространение.

В настоящей работе исследовано изменение электропроводности в процессе импульсного электронного облучения различной длительности полииода, нашедшего широкое применение в технике благодаря наличию ряда уникальных технических характеристик (высокие термостойкость и радиационная стойкость, хорошая механическая прочность и ряд других). В литературе имеются весьма отрывочные данные по обратимому изменению электропроводности полииода при импульсном облучении [1–2]. В этих работах изучено поведение индуцированной электропроводности полииода при воздействии рентгеновского излучения в довольно узком

интервале параметров излучения (длительность импульса на полувысоте  $\tau_u = 40 \text{ нсек}$ , мощность дозы  $R = 5 \cdot 10^9 \text{ рад/сек}$ ), хотя и в широком температурном интервале 100–500° К.

Исследовали технический полиимид в виде пленок толщиной 20–45 мкм. Электроды наносили термическим распылением серебра в вакууме. В качестве источника ионизирующего излучения использовали ускоритель электронов (энергия частиц 8 МэВ), позволяющий получать токи в пучке до 1,5 А при длительностях импульса ускоренных электронов 40 нсек (треугольный импульс) и 2,0 мксек (форма импульса близка к прямоугольной). Динамический вакуум в измерительной ячейке составлял  $\sim 10^{-2} \text{ тор}$ . Более подробно методика измерений описана в работе [3].

Для снижения радиационной наводки, т. е. паразитного сигнала в измерительной цепи в момент облучения при внешнем напряжении, равном плюю, применяли коллиматор с внутренним диаметром 20 мм, располагавшийся непосредственно в измерительной ячейке. Таким образом исключалась возможность прямого попадания

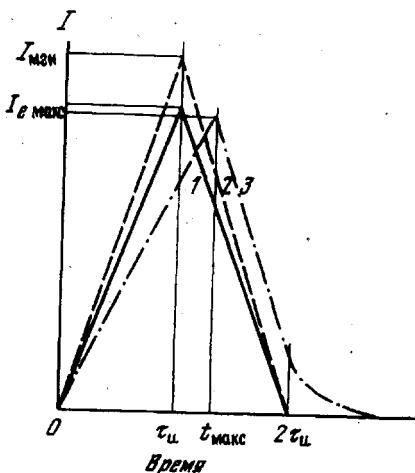


Рис. 1. Кривые нарастания и спада индуцированного тока в диэлектрике при конечной постоянной времени измерения:

1 — треугольный импульс ускорителя (максимальное значение тока ускоренных электронов  $I_{\max}$ );  
2 — ток мгновенной компоненты без аппаратурных искажений (максимальное значение  $I_{mg}$ ); 3 — тоже при конечной постоянной времени измерения, соизмеримой с длительностью импульса ускорителя (максимальное значение  $I_{\max}$ , время достижения максимального значения  $t_{\max}$ )

электронов пучка на металлические контакты к напыленным электродам. Отношение полезного сигнала к паразитному, как правило, превышало 2 при напряженности внешнего электрического поля в образце  $F_0 \geq 10^5 \text{ В/см}$ . Постоянная времени измерительной цепи была <50 нсек.

Для уменьшения (до 10 нсек) постоянной времени одно из двух согласующих сопротивлений, равное 75 ом [1], заменили на 8,2 ом. В этом случае величина нагрузочного сопротивления  $R_u$ , с которого снимали сигнал  $V_u$ , уменьшилась до 7,4 ом.

Вследствие соизмеримости постоянной времени  $\tau$  с длительностью наносекундного импульса электронов потребовалось провести расчет аппаратурных искажений кривых нарастания и спада индуцированного тока (рис. 1). В основном они сводятся к снижению величины регистрируемого сигнала и смещению его в сторону больших времен.

Вводя безразмерные величины  $\xi = \frac{t}{\tau}$  ( $\xi_u = \frac{\tau_u}{\tau}$  и  $\eta_m = \frac{I_m}{I_{\max}}$ ), можно

показать, что для треугольного импульса излучения в соответствии с работой [4]

$$\xi = \xi_u + \ln(2 - e^{-\xi_u}) \quad (1)$$

$$\eta_m = 2 \frac{1 - e^{-\xi_u}}{2 - e^{-\xi_u}} + \frac{1}{\xi_u} \left[ \frac{1}{2e^{\xi_u} - 1} + (\xi_u - 1) \left( \frac{1}{1 - 0,5e^{-\xi_u}} - 1 \right) - \ln(2 - e^{-\xi_u}) \right],$$

где  $\xi_u = \frac{t_u}{\tau}$ . Для  $\xi_u \geq 2,0$  с точностью до 5% справедливо приближение

$$\xi_u = \xi_u + \ln 2 \quad \text{и} \quad \bar{\eta}_m = 1 - \frac{\ln 2}{\xi_u}.$$

Ниже приведены результаты расчета с использованием уравнения (1).

$\frac{\xi_n}{\xi_m}$	$\infty$	10	8	6	4	3	2	1	0,5	0,2
$\xi_m$	$\infty$	10,70	8,70	6,70	4,70	3,70	2,62	1,49	0,83	0,37
$\eta_m$	1,00	0,93	0,91	0,89	0,83	0,77	0,69	0,51	0,33	0,12
$\eta(2\xi_n)$	0	0,10	0,12	0,17	0,26	0,30	0,37	0,40	0,31	0,16

Справедливость уравнения (1) проверялась с помощью варьирования постоянной времени измерения импульса тока ускоренных электронов ( $1 \text{ нсек}$ , а также  $18$  и  $36 \text{ нсек}$ ). Это достигалось шунтированием измерительного сопротивления цилиндра Фарадея конденсаторами различной емкости. Проведенный расчет позволил свести ошибку абсолютных измерений  $V_n$  до  $20\%$ , а относительных — до  $5\%$ .

Расчет мощности поглощенной дозы в полимере производили по формуле

$$R = 6,24 \cdot 10^{18} J_e \delta_e, \quad (2)$$

где  $J_e$  — плотность тока ускоренных электронов по поверхности образца ( $A \cdot cm^{-2}$ ),  $\delta_e$  — параметр, характеризующий потери энергии электронов в материале, в данном случае равный  $3,0 \cdot 10^{-8} \text{ рад} \cdot cm^2$ . Точное распределение  $J_e$ , а значит и  $R$ , по площади исследуемого образца неизвестно. Оно может быть достаточно неравномерным. Однако независимость основных параметров радиационно-импульсной электропроводности полимеров, и в частности полиимида, от мощности дозы позволяет обойтись без точного значения  $R$ . Поэтому выражение для определения  $K_{mgm}$  ( $\gamma_{mgm} = K_{mgm} \cdot R$ ) имеет вид

$$K_{mgm} = \frac{V_n}{R_n E_0 I_e \delta_e}, \quad (3)$$

где  $V_n$  — измерительное напряжение, снимаемое с  $R_n$ ,  $I_e$  — полный ток коллимированного пучка электронов, который не зависит от истинного распределения  $R$ . В дальнейшем для определенности под  $R$  будет подразумеваться среднее значение, рассчитанное по  $I_e$  и  $S$  в предположении равномерности распределения тока электронов по площади коллиматора  $S$ .

Анализ кривых спада радиационного тока, возбуждаемого в полиимиде импульсами ускоренных электронов различной длительности, позволил установить, что процесс релаксации наведенной проводимости является двухстадийным. Особенно четко это видно при использовании короткого ( $40 \text{ нсек}$ ) импульса (рис. 2, a). Действительно, наряду с мгновенной компонентой  $\gamma_{mgm}$  и быстро релаксирующей частью задержанной компоненты  $\gamma_3''$  можно наблюдать значительно меньшую по амплитуде, но гораздо более медленно спадающую во времени, вторую составляющую задержанной компоненты  $\gamma_3'$ . Было установлено, что  $K_{mgm} = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-19} \text{ ом}^{-1} \cdot cm^{-1} rad^{-1} sec$  (это хорошо согласуется с литературными данными [1]). Сверхлинейная зависимость мгновенной компоненты от  $E_0$  наблюдается при  $E_0 \geq 5 \cdot 10^5 B/cm$ ; отклонение от линейности достигает  $\sim 20\%$  при  $E_0 = 0,9 \cdot 10^6 B/cm$ , что довольно близко к результатам работы [5], в которой исследовалась радиационно-импульсная электропроводность ПЭТФ в сильных полях. Обе составляющие задержанной компоненты характеризуются близким к гиперболическому характером релаксации

$$\gamma_3 = \gamma_3(0) \left[ 1 + \frac{t'}{\tau_{\gamma_3}} \right]^{-1},$$

где  $\gamma_3(0)$  — амплитуда, а  $\tau_{\gamma_3}$  — время полуспада соответствующей составляющей;  $t'$  — время после окончания импульса радиации. Согласно полученным данным,  $\tau_{\gamma_3} = 150 \text{ нсек}$ , а  $\tau_{\gamma_3'} = 2 \text{ мксек}$ , причем для  $\tau_n = 40 \text{ нсек}$

$$\gamma_3''(0) \approx 8\gamma_3'(0), \quad \gamma_{mgm} \approx 3\gamma_3''(0)$$

Использование измерительной схемы с постоянной времени разрешения 10 нсек позволило выделить быструю составляющую задержанной компоненты и в случае микросекундного импульса (рис. 2, б). Было найдено, что амплитуды обеих составляющих задержанной компоненты к концу микросекундного импульса излучения равны по величине, причем отношение суммарной индуцированной проводимости к амплитуде задержанной компоненты в момент окончания облучения (т. е.  $\alpha$ ) при  $E_0 = -10^5 \text{ В/см}$  равно 2,0 ( $\pm 10\%$ ) и сильно зависит от  $E_0$  ( $E_0 \leq 10^6 \text{ В/см}$ ). Времена полуспада быстрой и медленной составляющих задержанной компоненты были приблизительно теми же, что и для наносекундного импульса, и не зависели от напряженности электрического поля ( $E_0 \leq 10^6 \text{ В/см}$ ).

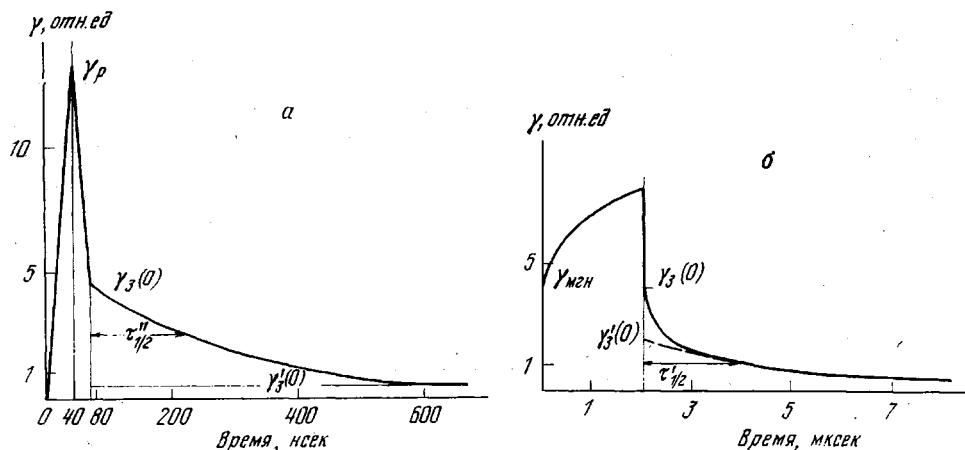


Рис. 2. Индуцированная в полиимиде электропроводность при облучении длительностью 0,04 (а) и 2 мксек (б) в поле  $E_0 = 0,8 \cdot 10^6 \text{ В/см}$  (а) и  $10^5 \text{ В/см}$  (б)

Вопрос о природе быстрой составляющей требует специального рассмотрения. По всей видимости, он не связан с гомогенной по объему рекомбинацией носителей заряда, как предполагается в работе [1]. Действительно, в этой работе для объяснения малых значений времен полуспада индуцированной электропроводности в полимерах (50–150 нсек) использована кинетическая модель диэлектрика с одним уровнем захвата, причем для значения коэффициента объемной рекомбинации принято необычно высокое значение  $k_p = 10^{-4} \text{ см}^3/\text{сек}$ , что соответствует, согласно формуле Ланжеvена, истинной подвижности  $\mu_0$  носителей заряда порядка  $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ . Даже допуская возможность таких высоких значений  $\mu_0$  в полимерах (что весьма проблематично), необходимо признать подобный подход к анализу полученных данных неудовлетворительным, так как ожидаемая в этом случае сильная зависимость  $\tau_{1/2}$  от дозы излучения за импульс отсутствует ( $\tau_{1/2} = 150 \text{ нсек}$  как в случае  $\tau_{1/2} = 40 \text{ нсек}$ , так и  $\tau_{1/2} = 2,0 \text{ мксек}$  при  $R = 10^{10} \text{ рад/сек}$ ). В соответствии с работой [6] можно было бы допустить, что спад быстрой составляющей отражает негомогенный характер рекомбинации носителей заряда в изолированных парах или коротких цилиндрических треках при уменьшающейся во времени дрейфовой подвижности [7].

Однако нам кажется, что процесс рекомбинации на этой первой стадии спада вряд ли играет решающую роль. Более вероятно связать его с перераспределением носителей заряда с мелких на более глубокие ловушки, как это сделано в работе [8]. При использовании непрерывного распределения ловушек по энергии в запрещенной зоне диэлектрика (в частности, по экспоненциальному закону с ограничением со стороны малых глубин),

характерного для полимеров, можно ожидать гиперболический во времени [9, 10] характер кривой спада тока, наблюдаемый экспериментально. Более детальное выяснение природы быстрой составляющей задержанной компоненты связано с исследованием кинетических закономерностей рекомбинационного излучения, сопровождающего импульсный радиолиз.

Из полученных данных можно оценить величину дрейфовой подвижности захваченных электронов в полиимиде при комнатной температуре, предполагая, что радиационно-импульсная электро проводность материалов определяется в первую очередь вкладом в электрический ток зарядов, генерированных в коротких цилиндрических треках. Для  $\tau_{1/2}=2,0 \text{ мксек}$  и  $\tau_u=2,0 \text{ мксек}$ , согласно работе [11],  $\tau_p=1,2 \text{ мксек}$ , а  $K_{tp}=6,2 \cdot 10^{11} \text{ рез./н}_0$  и составляет  $0,6 \cdot 10^{-19} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{сек}$ . Если принять, что для полиимида  $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ , а  $\epsilon=3,5$ , то для начальной плотности зарядов в коротком цилиндрическом треке получим  $n_0=4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Полученному значению  $n_0$ , согласно работе [11], соответствует значение  $\mu_d=-3,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ , которое, как это следует из результатов нашей работы, не будет зависеть от приложенного электрического поля.

Институт электрохимии АН СССР  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
28 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Weingart, R. H. Barlett, R. S. Lee, W. Hofer, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-19, 15, 1972.
2. R. H. Barlett, G. A. Fulk, R. S. Lee, R. C. Weingart, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-22, 2273, 1975.
3. А. П. Тютнєв, В. П. Сичкарь, А. А. Пономарев, Пробой диэлектриков и полупроводников, ДагГУ, Махачкала, 1976, вып. II, стр. 91.
4. А. И. Абрамов, Ю. А. Казанский, Е. С. Матусевич, Основы экспериментальных методов ядерной физики, Атомиздат, 1970, стр. 127.
5. А. П. Тютнєв, А. А. Пономарев, В. П. Сичкарь, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., Б20, 24, 1978.
6. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнєв, Обзоры по отдельным производствам химической промышленности, НИИТЭХИМ, 1976, вып. 7, стр. 3.
7. R. C. Hughes, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-18, 281, 1971.
8. Г. Л. Борисенко, А. В. Ванников, Химия высоких энергий, 12, 496, 1978.
9. H. Scher, E. W. Montroll, Phys. Rev., B12, 2455, 1975.
10. J. Noolandi, Phys. Rev., B16, 4466, 1977.
11. А. П. Тютнєв, В. П. Сичкарь, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., Б20, 210, 1978.

#### REVERSIBLE VARIATION OF POLYIMIDE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AT IMPULSE IRRADIATION

Tytunnev A. P., Sichkar' V. P., Shelenin A. V., Vannikov A. V.]

#### Summary

The kinetics of the attainment and decay of electrical conductivity excited in polyimide at its irradiation by impulses of fast electrons (the energy of particles 8 MeV) is studied. It is found that a delayed component of the induced by radiation electrical conductivity consists of a fast ( $\tau_{1/2}=150 \text{ nsec}$ ) and slow ( $\tau_u=2 \text{ mcsec}$ ) components. It is proposed that the fast component is related to rearrangement of captured charges from shallow to deeper traps, as soon as the slow component is responsible for the experimentally observed inhomogeneous character of the process of recombination of charge carriers created in polyimide by irradiation. It is shown that relaxation of induced electrical conductivity after finishing the irradiation does not depend on a voltage of electrical field. The value of drift mobility of captured charges at the room temperature:  $\mu_d=-3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Wsec}$ , is obtained.