

УДК 541.64:537.311

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ**

**Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д.**

Исследована радиационная электропроводность полиэтилентерефталата при воздействии импульсов (2 мкс – 1 мс) низкоэнергетических (~65 кэВ) электронов в условиях почти однородной по объему ионизации. Обнаружено влияние дозы предварительного облучения в вакууме ( $3 \cdot 10^{-3}$  Па) на переходный процесс установления и спада тока. Показано отсутствие поляризационных эффектов при прохождении радиационного тока через облучаемый полимер.

ПЭТФ относится к числу полимеров, достаточно широко применяющихся в различных областях техники в качестве электроизоляционного материала. Этот полимер – объект многочисленных исследований обратимого изменения электропроводности при импульсном облучении как с целью получения данных чисто справочного характера [1–5], так и с целью разработки общей теории обратимого радиационного эффекта в полимерных материалах [6–9].

Показано, что радиационно-импульсная электропроводность ПЭТФ состоит из мгновенной компоненты с временами установления и спада  $\leq 5$  нс [5–9] и двух составляющих задержанной компоненты, характеризующихся временами гиперболического полуспада 0,2 и 2,0 мкс [5–7]. Хотя доза излучения за импульс изменялась в широких пределах ( $10^2 \dots 10^6$  рад), ее влияния на кинетику индуцированной электропроводности не обнаружено [5–7]. В целом имеется достаточно хорошее совпадение сообщаемых в литературе качественных закономерностей обратимого изменения проводимости ПЭТФ, однако в количественном отношении наблюдали значительный разброс, связанный, по-видимому, с методическими особенностями проведения эксперимента (в частности, со степенью вакуума в измерительной ячейке и дозой предварительного облучения).

Для выяснения причины указанного расхождения в данной работе исследована электропроводность ПЭТФ при импульсном облучении низкоэнергетическими электронами в условиях однородной по объему ионизации в широком интервале значений длительности облучения, дозы предварительного облучения и величины электрического поля (испытания проведены в вакууме при комнатной температуре).

Исследовали пленки технического ПЭТФ толщиной 12 мкм. Электроды в виде дисков диаметром 30 мм наносили термическим распылением серебра в вакууме (сопротивление напыленного слоя не превышало 5 Ом).

Для испытаний использовали установку, созданную на базе промышленного агрегата для микросварки ЭЛА-50/5, которая позволяет измерять электропроводность полимеров в вакууме  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Па при воздействии импульсов ускоренных электронов с энергией 66 кэВ длительностью от 5 мкс до 1 мс при токе в пучке до 1 мА, включая и непрерывный режим облучения [10]. При выбранной энергии электронов облучение достаточно однородно по толщине образца.

С целью повышения чувствительности измерительной схемы нами разработана методика компенсации паразитного сигнала радиационной наводки на основе осциллографа С1-15 с дифференциальным входом (рис. 1). Подстройка компенсирующего сигнала, снимаемого с металлической пластины, расположенной за образцом, осуществляется в два этапа. Сначала путем изменения сопротивления  $R_k$  достигается выполнение равенства  $i_1 R_h = i_2 R_k$ , обеспечивающего компенсацию радиационной наводки на вершине импульса. После чего окончательная компенсация достигается варьированием емкости  $C_k$  до уравнивания постоянных времени измерительного и компенсирующего трактов:  $C_{обр} R_h = C_k R_k$ . Таким образом удаётся снизить величину радиационной наводки на 2,0–2,5 порядка. Ее дальнейшее снижение ограничивается

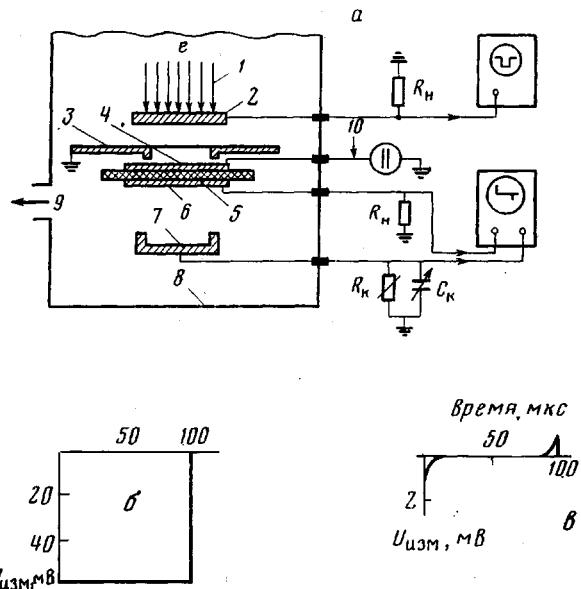


Рис. 1. Принципиальная схема компенсации радиационной наводки (а); сигнал радиационной наводки в отсутствие компенсации (б) и результат компенсации (в): 1 – пучок электронов, 2 – заслонка, 3 – диафрагма, 4 – верхний электрод (высоковольтный), 5 – образец, 6 – нижний электрод (измерительный), 7 – собирающий электрод, 8 – корпус установки ЭЛА-50/05, 9 – вакуумные насосы, 10 – источник высокого напряжения. R<sub>H</sub> – измерительное сопротивление; R<sub>K</sub> и C<sub>K</sub> – сопротивление и емкость компенсирующего плеча схемы

неизбежными фазовыми сдвигами двух сравниваемых сигналов, обусловленными, в частности, дестабилизирующим влиянием объемного заряда, накапливающегося в полимере при облучении.

Воздействие ионизирующих излучений на вещество приводит к появлению в облучаемой системе не только избыточных носителей, ответственных за наблюдаемое обратимое изменение электропроводности, но также радикальных и молекулярных продуктов радиолиза, многие из которых имеют положительное сродство к электрону и поэтому могут выступать в качестве дополнительного класса ловушек химической природы. Можно ожидать, что с некоторой дозы должно наблюдаться ее влияние на радиационно-импульсную электропроводность. Как известно, подобное влияние

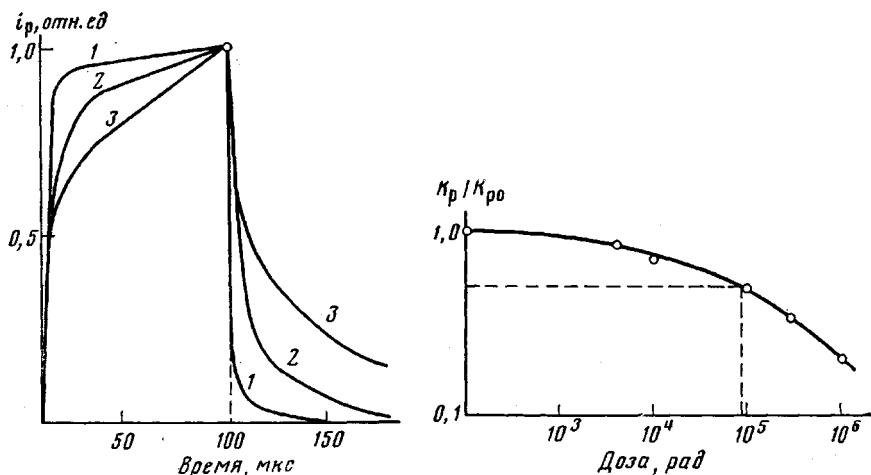


Рис. 2

Рис. 2. Изменение формы переходного процесса для радиационной электропроводности ПЭТФ, возбуждаемого зондирующими импульсами электронов, с дозой предварительного облучения 1 Мрад (1) и 10<sup>5</sup> рад (2) и исходного образца (3)

Рис. 3. Зависимость  $K_p$  от дозы предварительного облучения (длительность импульса 100 мкс, мощность дозы 2,5·10<sup>5</sup> рад/с, доза за импульс 25 рад)

Рис. 3

обнаружено для замороженных низкомолекулярных жидкостей при дозах  $\sim 50$  Мрад [11].

Согласно лит. данным [12], концентрация исходных ловушек в ПЭТФ не ниже  $10^{17}$  см $^{-3}$ , поэтому мощность дозы и длительность зондирующего (пробного) импульса излучения выбирали так, чтобы концентрация радиационно-генерированных акцепторных продуктов в конце импульса была намного меньше концентрации ловушек. В качестве зондирующего нами выбран импульс излучения длительностью 100 мкс с мощностью дозы  $2,5 \cdot 10^5$  рад/с (доза 25 рад). Легко показать, что при радиационно-

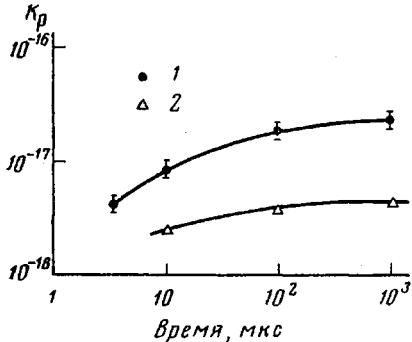


Рис. 4

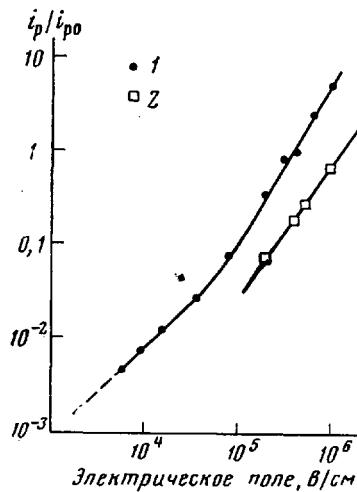


Рис. 5

Рис. 4. Изменение  $K_p$  в зависимости от длительности импульса излучения (мощность дозы постоянна и равна  $4 \cdot 10^5$  рад/с, электрическое поле  $4 \cdot 10^5$  В/см). Доза предварительного облучения равна 0 (1) и  $10^6$  рад (2)

Рис. 5. Вольт-амперная зависимость радиационного тока при длительности облучения 100 мкс мощностью дозы  $2 \cdot 10^6$  рад/с для исходного ПЭТФ (1) и ПЭТФ, облученного дозой 1 Мрад (2)

химическом выходе акцепторных продуктов (в первую очередь, радикалов)  $\sim 5/100$  эВ их общее количество, образовавшееся за один импульс, не превышает  $\sim 10^{14}$  см $^{-3} \ll 10^{17}$  см $^{-3}$ . Эксперимент подтверждает правильность сделанной оценки. Ни форма, ни величина отклика (рис. 2, кривая 3) облучаемого полимера на воздействие зондирующих импульсов не изменяется, пока их число невелико ( $\leq 100$ ). Аналогично ни время предварительной выдержки образца в вакууме  $3 \cdot 10^{-3}$  Па (от нескольких десятков минут до 10 ч), ни время выдержки в электрическом поле  $E_0 = -4 \cdot 10^5$  В/см ( $\sim 40$  мин) не влияют на характер переходного процесса, который можно рассматривать как внутреннее свойство невозмущенного исходного полимера. Примечательно довольно большое значение удельной объемной электропроводности ПЭТФ, приведенное к единице мощности дозы,  $K_p = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$  Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ рад $^{-1} \cdot$ с ( $\tau_n = 100$  мкс,  $E_0 = 4 \cdot 10^5$  В/см).

Характер дозовой зависимости переходного процесса показан на рис. 2 и 3. Снижение  $K_p$  в 2 раза происходит при дозе  $10^5$  рад (рис. 3), при этой дозе уже заметно и изменение формы отклика (рис. 2, кривая 2), которая при дозе  $10^6$  рад существенно отлична от исходной (ср. кривые 1 и 3, рис. 2). С увеличением дозы наблюдали сокращение времен установления и спада сигнала проводимости. Отмеченный выше эффект является медленно обратимым: через сутки хранения на воздухе произошло почти полное (до 70% от исходного) восстановление исходного отклика образца. Здесь необходимо отметить, что наблюдаемое снижение величины отклика с набором дозы не связано с поляризацией образца, как об этом сообщается в работе [6]. Во-первых, предварительное облучение выполнялось на короткозамкнутом образце (когда среднее макроскопическое поле в нем рав-

но нулю); во-вторых, токов деполяризации облученного в электрическом поле образца не наблюдали.

Нами проведено сравнение переходных процессов исходных и облученных дозой 1 Мрад образцов ПЭТФ при возбуждении импульсами различной длительности (рис. 4), а также их вольт-амперных характеристик (рис. 5). Следует обратить внимание на некоторое ослабление зависимости  $K_p$  от длительности импульса для предварительно облученных образцов, приводящее к тому, что эффект уменьшения проводимости с ростом дозы несколько снижается при переходе к более коротким ( $\sim 10$  мкс) импульсам излучения.

Тем не менее, согласно ранее неопубликованным результатам исследований А. П. Тютнева и А. А. Пономарева, выполненным на образцах ПЭТФ толщиной 11 мкм по методике, изложенной ранее в работе [8], снижение  $K_p$  с дозой наблюдается и на импульсах длительностью 2 мкс и составляет  $\sim 2$  раза при дозе  $10^5 - 10^6$  рад. При этом значение  $K_p$ , полученное при облучении свежих образцов ПЭТФ импульсом электронов с энергией 8 МэВ и мощностью дозы  $2 \cdot 10^9$  рад/с (доза за импульс  $4 \cdot 10^3$  рад) в поле  $E_0 = -5 \cdot 10^5$  В/см составляет  $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-18}$  Ом $^{-1} \cdot$  см $^{-1} \cdot$  рад $^{-1} \cdot$  с, что неплохо согласуется с экстраполяцией кривой 1 на рис. 4 к длительности облучения  $\tau_a = 2$  мкс.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить следующую модель изменения электропроводности ПЭТФ при импульсном облучении. В исходном состоянии этот полимер обладает системой непрерывно распределенных по энергии ловушек, по всей видимости, ограниченных со стороны низких энергий подобно тому, как это имеет место в ПС [13]. Образование в ПЭТФ избыточных зарядов при облучении приводит к появлению мгновенной компоненты электропроводности, связанной с электронами (и (или) дырками), находящимися в проводящем состоянии, причем  $K_m = 2,0 \cdot 10^{-19}$  Ом $^{-1} \cdot$  см $^{-1} \cdot$  рад $^{-1} \cdot$  с [7, 8]. По мере облучения ( $t \geq 10^{-9}$  с) наблюдало накопление в системе захваченных зарядов, распределенных первоначально по более многочисленным мелким ловушкам, но затем постепенно переходящих на глубокие ловушки (процесс с постоянной времени гиперболического спада тока  $\sim 0,15$  мкс [8, 13]). Параллельно с этим процессом происходит негомогенная рекомбинация зарядов в шпорах и коротких треках, определяющая близкий к

$$\ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_{tp}} \right)$$

рост общего количества захваченных электронов в процессе облучения и спад по закону  $\left( 1 + \frac{t'}{\tau_{th}} \right)^{-1}$  после его окончания, где  $\tau_{tp}$ ,  $\tau_{th}$  — некоторые

характерные времена ( $\tau_{tp} = 1,5$  мкс,  $\tau_{th}$  зависит от длительности импульса излучения и для  $\tau_a \leq 2$  мкс,  $\tau_{th} \approx 2$  мкс), а  $t'$  — время после прекращения импульса излучения.

С увеличением дозы облучения наблюдали рост концентрации радикалов в основном типа  $-C_6H_4-COO-\dot{C}H-CH_2-OOC-C_6H_4-$  и в меньшей степени с неспаренным электроном на фенилене, являющихся достаточно глубокими ловушками (энергия сродства к электрону порядка единиц электрон-вольт). Это в свою очередь приводит к накоплению в облучаемом ПЭТФ глубоких ловушек, снижающих величину  $K_p$  при длительностях излучения  $\geq 2$  мкс, когда основной вклад в индуцированную электропроводность дают захваченные электроны, и сокращающих времена установления и спада переходного радиационного процесса. Данные по возможному влиянию дозы излучения на мгновенную компоненту проводимости ПЭТФ в литературе отсутствуют [8].

Известно, что темновая электропроводность полимеров, и в частности ПЭТФ, в значительной степени определяется релаксационными свойствами полярных молекул и в начальные времена после наложения внешнего электрического поля поляризационные токи являются преобладающими. После снятия поля наблюдали характерные токи деполяризации, обратные по знаку зарядному току. С целью выяснения роли этих токов при облучении нами поставлен следующий эксперимент. Предварительно осуществ-

ляли компенсацию сигнала радиационной наводки, возбуждаемой в измерительной цепи импульсом электронов с энергией 65 кэВ длительностью 100 мкс и мощностью дозы  $2 \cdot 10^6$  рад/с. Затем после наложения на образец электрического поля  $8 \cdot 10^5$  В/см его облучали серией из 100 импульсов радиации (величина полезного сигнала  $\sim 180$  мВ/5,6 кОм, степень компенсации наводки  $\geq 400$ ). За время облучения регистрируемый ток несколько снизился (на  $\sim 20\%$  за счет дозового эффекта). Сразу после окончания облучения электрическое поле снимали и образец облучали в короткозамкнутом состоянии: на экране осциллографа регистрировали только сигнал скомпенсированной радиационной наводки. Ток радиационной деполяризации отсутствовал ( $\leq 0,4$  мВ/5,6 кОм).

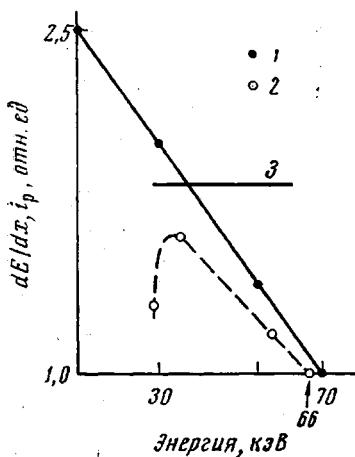


Рис. 6. Влияние энергии электронов на сигнал радиационного тока: 1 — энергетический ход  $dE/dx$  [14]; 2 — величина радиационного тока; 3 — плотность тока первичных электронов ( $2,5$  мА/см $^2$ )

потерь энергии при понижении их энергии, однако количественно здесь наблюдали значительные расхождения вплоть до обратного хода кривой 2 в районе энергии  $E_e = 30$  кэВ. Это объясняется, по-видимому, тем, что в этом случае большая часть электронов пучка останавливается в образце на небольшой глубине и снижение регистрируемого сигнала связывается с уменьшением весового множителя  $l/h$ , где  $l$  — глубина проникновения таких электронов в вещество, а  $h$  — толщина образца. В этой ситуации требуется проведение сложных расчетов по определению истинного распределения мощности поглощенной дозы по толщине образца. С учетом неоднородности электропроводности подобные расчеты должны выполняться с применением ЭВМ.

В заключение авторы благодарят В. П. Сичкаря за обсуждение результатов и И. А. Комарова за помощь в изготовлении экспериментального оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Harrison S. E., Coppage F. N., Snyder A. W. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1963, v. NS-10, N 5, p. 118.
2. Wicklein H. W., Nutley H., Ferry J. M. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1963, v. NS-10, N 5, p. 131.
3. Frankovsky F. A., Shatzkes M. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1966, v. NS-13, N 5, p. 8.
4. Горячева Г. А., Шапкин А. А., Ширшев Л. Г. Действие проникающей радиации на радиодетали. М.: Атомиздат, 1971, с. 119.
5. Тютнёв А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2337.
6. Compton D. M. J., Cheney G. T., Poll R. A. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, N 8, p. 2434.
7. Weingart R. C., Barlett R. H., Lee R. S., Hofer W. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1972, v. NS-19, N 6, p. 15.
8. Тютнёв А. П., Пономарев А. А., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 24.
9. Иоилев Г. Ф., Аргунов В. А., Грунин А. В., Грызун В. Н., Завада Н. И., Зуймач А. Я., Коротченков А. В., Тихонов А. И. Деп. ЦНИИ Атоминформации, 1979, № РД-16/080.
10. Тютнёв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, N 1, с. 108.
11. Яковлев Б. С., Франкевич Е. Л. Ж. физ. химии, 1966, т. 40, № 6, с. 1327.

12. Вайсберг С. Э. В кн.: Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 376.  
13. Тюгнез А. П., Шеленин А. В., Сичкарь В. П., Ванников А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1857.  
14. Махлис Х. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972, 326 с.

Московский институт  
электронного машиностроения

Поступила в редакцию  
9.IX.1980

---

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE UNDER THE ACTION OF LOW-ENERGY ELECTRONS

*Tyutnev A. P., Saenko V. S., Pozhidaev Ye. D.*

Summary

The radiation-induced conductivity of PETP under the pulse action (2 mcs-1 ms) of low-energy ( $\sim$ 65 keV) electrons has been studied in conditions of almost volume homogeneous ionization. The influence of the dose of preliminary irradiation ( $\sim$ 3 $\cdot$ 10 $^{-4}$  Pa) on the transitional process of current stabilization and decay was found. The absence of polarization effects during the passage of radiation-induced current through the irradiated polymer was shown.

---