

УДК 541.64:537.3

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Изучена проводимость ряда полярных полимеров, возбуждаемая низкоэнергетическими электронами (65 кэВ) при длительности воздействия (от 5 мкс до 1 мс) в вакууме. Приведенная удельная электропроводность исследованных полимеров $(2-4) \cdot 10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ оказалась существенно ниже, чем неполярного ПТФЭ и слабополярных ПС и ПЭТФ. В электрических полях $E_0 \leq 5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ выполняется закон Ома для ПММА, ПВДФ и поликарбоната, но не для триацетата целлюлозы. Обсуждается возможная роль свободных зарядов в индуцированной электропроводности.

В последние годы в литературе уделяется большое внимание вопросам радиационной электропроводности, возбуждаемой в полимерах ионизирующими излучениями высокой энергии. Достигнуты определенные успехи в понимании закономерностей изменения радиационной электропроводности при непрерывном и импульсном облучении [1, 2]. Однако основное внимание уделено неполярным (ПТФЭ, ПЭ, ПП) или слабополярным (ПС, ПЭТФ, полиимид) полимерам, обладающим значительной радиационной электропроводностью при коротких (≤ 2 мкс) временах воздействия излучения.

Измерение радиационно-импульсной электропроводности в полярных полимерах представляет собой довольно трудную задачу из-за чрезвычайно малых значений наблюдаемых токов. Именно в полярных полимерах ПВХ, ПВДФ или ПММА зарегистрированы в наносекундной (~ 40 нс)

Некоторые характеристики взаимодействия электронов с энергией 65 кэВ и исследованных полимеров

Образец	Пробег $l \cdot 10^3$, г/см ² * [5]	Плотность [5], г/см ³	Удельные потери энергии [5], МэВ см ² /г	$\delta_e \cdot 10^7$, рад·см ²
ПВДФ (25 мкм)	7,40(41,5)	1,76	5,20	1,24
ПК (20 мкм)	7,06(59)	1,20	5,27	1,25
ПММА (20 мкм)	6,85(58)	1,18	5,42	1,3
ТАЦ (10 мкм)	7,09(54,5)	1,30	5,24	1,15

*В скобках приведены значения величин пробега, выраженные в мкм.

области длительностей возбуждения наиболее низкие из известных в настоящее время значений радиационно-импульсной электропроводности, рассчитанных на единицу мощности дозы ($A_m \leq 5 \cdot 10^{-20} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ [3, 4]). Соответствующие значения для неполярных полимеров по крайней мере на порядок выше.

Нами разработана методика, позволяющая с хорошей точностью измерять радиационные токи даже в таких полярных полимерах при длительностях воздействия ионизирующего излучения τ_n от 5 мкс до 1 мс. В этой области времен находятся характерные участки кинетических кривых нарастания и спада радиационной электропроводности многих полимеров, в том числе и полярных.

В данной работе изучали электропроводность сильнополярных полимеров ПММА, поликарбоната (ПК), ПВДФ и триацетата целлюлозы (ТАЦ).

Исследовали технические пленки аморфного и частично-кристаллического ПК (20 мкм), ПВДФ (25 мкм), ТАЦ (10 мкм). Пленки ПММА толщиной 20 мкм получали в лабораторных условиях осаждением из раствора толуола. Электроды диаметром 30 мм наносили термическим распылением серебра в вакууме (сопротивление напыленного слоя не превышало нескольких Ом).

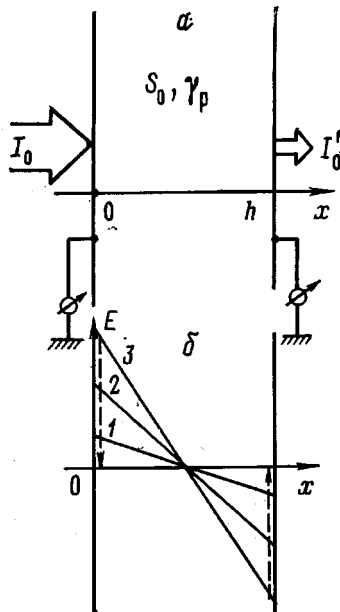


Рис. 1

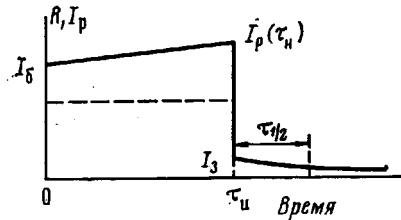


Рис. 2

Рис. 1. Облучение образца полимера потоком низкоэнергетических электронов (а) и изменение внутреннего электрического поля в образце вследствие накопления в нем термализованных электронов пучка (б). I_0 — плотность тока падающих электронов (меньше нуля), I'_0 — плотность тока прошедших электронов. Штриховые линии соответствуют моменту внутреннего электрического пробоя. Цифрами 1—3 обозначено распределение внутреннего поля в момент времени $t_1 < t_2 < t_3$

Рис. 2. Общий вид формы импульса радиационного тока, возбуждаемого в полимерном материале при облучении его прямоугольным импульсом электронов (штриховая линия) длительностью τ_n . I_0 , I_1 — значения быстрой и медленной составляющих радиационного тока; $I_p(\tau_n)$ — значение полного тока в конце импульса облучения; $\tau_{1/2}$ — время полуспада задержанной компоненты

В качестве источника ионизирующего излучения использовали электронно-лучевой агрегат ЭЛА 50/5 (энергия электронов 65 кэВ). Испытания проводили в рабочей камере агрегата при динамическом вакууме $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па в условиях почти однородной по объему образца ионизации (соотношение пробега электронов и толщины пленки полимера видно из таблицы).

При определении поглощенной дозы δ_e (путем введения поправочных коэффициентов) учтено то обстоятельство, что в результате облучения образца полимера направленным потоком электронов поглощенная доза возрастает с глубиной проникновения при нормальном падении пучка электронов в ~ 2 раза от своего поверхностного значения. Максимальное значение реализуется на глубине, составляющей примерно $1/3 - 1/2$ толщины образца, затем наблюдается достаточно быстрое уменьшение поглощенной дозы до нуля в районе длины экстраполированного пробега [6]. Расчетные значения поправочных коэффициентов оказались равными $\sim 1,5$ для ПВДФ, ПК и ПММА и $\sim 1,35$ для ТАЦ.

Ток пучка не превышал 0,3 мА. Измерения проведены при комнатной температуре. Для повышения чувствительности измерительной схемы применяли компенсацию радиационной наводки. Более подробно методика испытаний описана ранее [7].

Как уже отмечалось ранее [7], в наших экспериментах имеет место объемное заряджение полимера, приводящее к появлению внутри него значительных электрических полей, а при длительном облучении — частичных электрических разрядов.

Ввиду ограниченности накопленного заряда, достаточного только для

создания внутреннего электрического поля, превышающего электрическую прочность материала (1–5 МВ/см), возникающий электрический разряд не сопровождается разрушением образца и образованием проводящего канала. Как и следовало ожидать, измерение радиационно-импульсной электропроводности образца при наличии максимального внутреннего поля и без него сразу после пробоя дает совпадающие результаты в ТАЦ и ПММА даже в относительно слабых полях (~0,1 МВ/см). Таким образом, изменение величины и формы импульса радиационного тока при длительном облучении ПЭТФ серией последовательных импульсов излучения (длительность 100 мкс, плотность тока ~0,4 мкА/см², доза за импульс

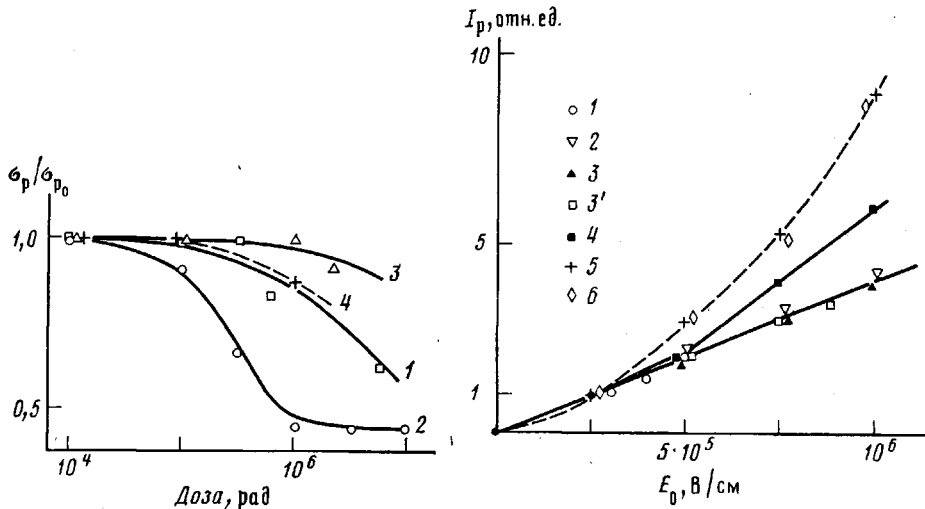


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость радиационной электропроводности ПВДФ (1), ПК (2), ПММА (3) и ТАЦ (4) от дозы облучения D . Условия измерения: $R=3 \cdot 10^6$ рад/с, $\tau_n=100$ мкс, $E_0=(2-4) \cdot 10^5$ В/см

Рис. 4

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики радиационного тока ($R=3 \cdot 10^6$ рад/с) для ПК (1), ПММА (2), ПВДФ (3, 3'), ТАЦ (4), ПЭТФ (5) и ПС (6) при $\tau_n=100$ (1–5) и 10 мкс (3'). Кривые нормированы при $E_0=2,5 \cdot 10^5$ В/см

≤25 рад) связано в первую очередь с образованием продуктов радиолитиза (свободных радикалов), а не с накоплением объемного заряда [7].

Нарастание электрического поля по мере облучения образца полимера описывается следующим выражением:

$$E(x, t) = \frac{S_0}{\gamma_p} \left(x - \frac{h}{2} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p} \right) \right], \quad (1)$$

где S_0 — плотность инжекции термолизированных избыточных электронов, равная $(I_0 - I_0')/h$ (в нашем случае постоянная величина); γ_p — радиационная электропроводность полимера (во время облучения тоже постоянная величина); τ_p — максвелловское время релаксации диэлектрика с объемной электропроводностью γ_p ; x — координата в направлении облучения (рис. 1), h — толщина образца. Формула (1) следует из общей теории заряжения диэлектриков в приближении не зависящей от времени радиационной электропроводности и равномерной по объему инжекции электронов [8]. Влияние внутреннего поля на перенос первичных электронов не учитывается (противоположный случай подробно анализируется в работе [9]).

Электрическое поле максимально у электродов и при длительном облучении стремится к величине $|E_{\max}| = \frac{|S_0|}{2\gamma_p} \cdot h = \frac{1-f}{2K_p \kappa} (f = I_0'/I_0, \kappa = R/|I_0| =$

$= \text{const}$), так как $\gamma_p = K_p R$, где R — мощность поглощенной дозы. Если $E_{\max} \geq E_{\text{пр}}$, то произойдет электрический разряд, что и наблюдалось нами при достаточно длительном облучении. Кривые релаксации электропроводности в процессе и после воздействия импульса излучения по своему ха-

рактеру достаточно близки (рис. 2). В интервале длительностей возбуждения от 5 мкс до 1 мс наряду с быстрой компонентой проводимости, характеризующейся временами установления и спада ≤ 2 мкс и повторяющей форму импульса электронов, наблюдается и замедленная компонента со временем релаксации, соизмеримым с длительностью импульса. Значения приведенной радиационной электропроводности в конце импульса излучения для свежих (предварительно необлученных) образцов полимеров составили при $\tau_n = 100$ мкс $K_p \cdot 10^{19} = 3,1$ (ПВДФ), 3,8 (ПК), 2,8 (ПММА) и 2,6 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ (ТАЦ). Относительная погрешность определения этих величин оценивается в $\pm 20\%$.

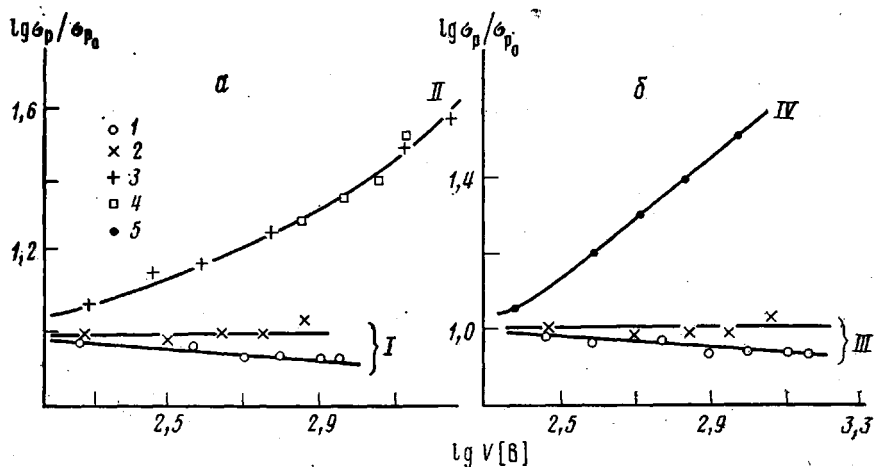


Рис. 5. Зависимость приведенных значений наведенной электропроводности σ_p от напряжения внешнего электрического поля V для ПК (I); ПС (II) (a), ПП (III) и ПЭТФ (IV) (б) в поле γ - (1, 3) и светового излучения с $\lambda > 360$ нм (2, 4, 5)

На рис. 3 представлены данные по зависимости радиационной электропроводности от дозы, показывающие, что эта зависимость становится заметной и превышает разброс результатов от образца к образцу при дозах, больших $\sim 10^5$ для ПК и $\sim 7 \cdot 10^5$ рад для остальных исследованных полимеров.

В ПММА и ТАЦ замедленная компонента радиационно-импульсной электропроводности оказалась за пределами чувствительности метода. Характер изменения проводимости с увеличением длительности облучения хорошо иллюстрируется на примере ПК.

τ_n , мкс	5	10	100	1000
K_p , отн. ед.	1,0	1,1	1,25	1,45

Аналогичное поведение наблюдалось и в ПВДФ, а также в некоторых неполярных и слабополярных полимерах. Видно, что при переходе к коротким временам облучения K_p не претерпевает заметных изменений, т. е. $K_p \approx \text{const}$. Однако при временах облучения ≈ 40 нс, как это следует из данных работ [3, 4], величина K_p оказывается существенно меньшей ($\leq 5 \cdot 10^{-20}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$). Более того, нами не обнаружено различие в значении K_p для аморфного и кристаллического ПК, достигавшее двух раз при $\tau_n = 40$ нс [4]. Следует подчеркнуть, что это не наблюдается и при непрерывном воздействии γ -излучения.

Зависимость радиационного тока от мощности дозы в интервале значений от 10^6 до 10^8 рад/с в исследованных полимерах близка к линейной, а от напряженности приложенного электрического поля хорошо описывается законом Ома, хотя в ТАЦ и заметна некоторая «сверхлинейность» (рис. 4). Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная зависимость для ПЭТФ и ПС, характеризующаяся сильными отклонениями от линейности в сторону больших значений тока. Там, где это оказалось экспериментально возможным (прежде всего в ПВДФ), было установлено, что именно задержанная компонента радиационного тока обладает силь-

ной полевой зависимостью (при увеличении напряженности поля в 1,5 раза она увеличивается \sim в 2 раза), в то время как быстрая компонента растет прямо пропорционально полю. В ТАЦ, однако, и быстрая компонента обрывает заметную «сверхлинейность».

Между характером изменения значений K_p исследованных полимеров при переходе от материала к материалу и характером изменения дипольного момента мономерного звена, диэлектрической проницаемости на частоте 10^3 Гц или степени кристалличности [10–12] трудно установить хотя бы качественную корреляцию из-за малочисленности исследованных в работе полимеров. В мономерных звеньях всех исследованных полимеров присутствуют подвижные боковые полярные группы $\begin{array}{c} | \\ \text{CF}_2 \\ | \end{array}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$, которые, без сомнения, оказывают существенное влияние на стабилизацию носителей заряда.

Сравнение результатов настоящей работы и работы [4] для ПК и ПММА требует некоторого обсуждения. В работе [4] сообщается об измерении для целого ряда полярных полимеров (ПВС, ПВА, фенилон), в том числе и для упомянутых двух полимеров, при $\tau_n=2$ мкс аномального сигнала, по знаку обратного приложенному напряжению. Только для частично-кристаллического ПК удалось получить значение $K_p \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ в поле $E_0=0,75 \cdot 10^6 \text{ В/см}$, т. е. почти в 7 раз ниже, чем в настоящей работе. Так как задержанная компонента составляла при этом приблизительно половину полного радиационного тока, то можно предположить, что в этих материалах имело место наложение дополнительного сигнала, повторяющего форму импульса излучения и обратного по знаку приложенному напряжению (природа этого явления методического характера остается пока не выясненной). В таком случае следует признать, что увеличение значений K_p почти в 10 раз происходит в районе времен порядка сотен наносекунд после начала облучения.

С целью определения относительной доли свободных (образовавшихся при термической ионизации связанных ионных пар) зарядов нами исследована вольт-амперная характеристика радиационного тока ПК при непрерывном γ - и УФ-облучении (рис. 5, а). Известно, что при непрерывном облучении вклад в радиационную проводимость дают только свободные заряды [1]. Оказалось, что в ПК радиационный ток растет почти прямо пропорционально росту напряженности внешнего электрического поля ($E_0 \leq 5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$) в отличие от ПС или ПЭТФ, в которых наблюдается сильная сверхлинейность [13]. Ранее нами обнаружена совершенно аналогичная ситуация в случае ПП: как при импульсном, так и при непрерывном облучении (рис. 5, б) не обнаружено отклонений от закона Ома ($E_0 \leq 5 \cdot 10^5 \text{ В/см}$); более того, значение параметра K_p оказалось одним и тем для этих двух условий облучения (порядка $10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$). Подобно ПММА и ТАЦ в ПП также не зарегистрирована задержанная компонента даже при длительности облучения 1 мс. Налицо достаточно полная аналогия, хотя ПП относится к неполярным полимерам, находящимся при $T=300 \text{ К}$ в высокоэластическом состоянии.

Более тщательное исследование вольт-амперных характеристик ПП показало, что начиная с полей порядка $8 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ она отклоняется от прямой, причем на участке $8 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \text{ В/см}$ сверхлинейность приближается к той, которая наблюдается для ПС или ПЭТФ. Вполне вероятно, что в более сильных электрических полях ($\geq 10^6 \text{ В/см}$) удастся обнаружить нелинейность и у полярных полимеров ПММА, ПВДФ и ПК (в ТАЦ она наблюдается уже в более слабых полях). Здесь уместно заметить, что в ПЭТФ вольт-амперная характеристика также линейна в полях $\leq 3 \cdot 10^4 \text{ В/см}$, когда K_p снижается почти на порядок (от $\sim 2 \cdot 10^{-17}$ до $3 \cdot 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{рад}^{-1} \cdot \text{с}$ при $\tau_n=100 \text{ мкс}$ [7]).

Напрашивается вывод о том, что проводимость исследованных полярных полимеров, как и ПП, обусловлена свободными зарядами уже при длительностях >1 мкс, тем более, что в ПВДФ постоянная полуспада $\tau_{1/2} = 0,3 - 1,5 \text{ мс}$ значительно выше, чем в остальных исследованных полимерах. Именно подобного результата и следовало бы ожидать в этом случае,

так как диэлектрическая проницаемость $\epsilon=12$ ПВДФ в несколько раз выше, чем остальных полимеров. Согласно формуле Ланжевена, коэффициент объемной рекомбинации свободных зарядов обратно пропорционален ϵ . Более того, увеличение дозы за импульс в ~ 5 раз сопровождается снижением $\tau_{1/2}$ в 2 раза. Однако, на наш взгляд, такой вывод является все-таки преждевременным и требуется проведение дополнительных экспериментов в широком диапазоне электрических полей и доз облучения как при импульсном, так и при непрерывном воздействии излучения.

Анализируя данные по зависимости K_p исследованных полимеров от дозы, можно отметить, что их характер остается одним и тем же вне зависимости от того, сшивается (ПВДФ) или разрушается (ПММА) полимер под облучением и в каком физическом состоянии он находится. По всей видимости, это связано с приблизительно одинаковым выходом радикалов за времена облучения (порядка десятков минут), когда они еще не успевают прореагировать между собой с образованием характерных пострадиационных изменений в структуре полимера. Эта особенность радиолитических полимеров отмечалась еще в работе [14], где показано, что преимущественная стабилизация электронов на алкильных радикалах (в случае сшивающегося ПЭ) имеет место уже при дозах 10^5-10^6 рад. Более высокие значения доз, с которых начинаются эти изменения в полярных полимерах по сравнению с ПЭТФ [7], объясняются, по-видимому, большей концентрацией исходных ловушек структурной или химической природы.

Дополнительными исследованиями установлено, что наблюдавшиеся в работе [4] обратные токи в сильнополярных полимерах (включая ПММА) при их облучении во внешнем электрическом поле действительно связаны с методикой измерения и обусловлены разрядом конденсатора, используемого в качестве источника напряжения на образце, токами утечки по ионизированному воздуху в высоковольтном разьеме при воздействии на него импульса рассеянных электронов и тормозного излучения. При достаточной защите разьема от рассеянного излучения аномальные сигналы радиационной электропроводности больше не наблюдаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сичкарь В. П., Тютнев А. П. В кн.: *Обзоры по отдельным производствам химической промышленности*. М.: НИИТЭХим, 1976, вып. 7 (97), с. 3.
2. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Ванников А. В. *Успехи химии*, 1981, т. 50, вып. 6, с. 977.
3. Lee R. S., Fulk G. A., Barlett R. H., Meeker D. J., Weingart R. C. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1975, v. 22, № 6, p. 1958.
4. Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Шеленин А. В., Ванников А. В. *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 10, с. 2337.
5. Pages L., Bertel E., Joffre H., Sklavenitis L. *Atomic data*, 1972, v. 4, № 1, p. 2.
6. Fitting H., Glaefcke H., Wild W. *Phys. stat. solidi*, a, 1977, v. 43, p. 185.
7. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. *Высокомолек. соед. А*, 1982, т. 24, № 1, с. 104.
8. Тютнев А. П., Сулейманян Г. А., Саенко В. С., Случанко Л. К., Пожидаев Е. Д. *Электронная техника, Сер. Электроника СВЧ*, 1982, вып. 2, с. 3.
9. Дергобузов К. А., Евдокимов О. Б., Кононов Б. А. *Радиационная диагностика электрического потенциала*. М.: Атомиздат, 1978, с. 86.
10. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. *Справочник по дипольным моментам*. М.: Высшая школа, 1971, с. 414.
11. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. *Фторопласты*. Л.: Химия, 1978, с. 230.
12. Луцкейкин Г. А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1976, с. 224.
13. Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э. *Высокомолек. соед. Б*, 1975, т. 17, с. 767.
14. Никольский В. Г., Точин В. А., Бубен Н. Я. *Физика твердого тела*, 1963, т. 5, № 8, с. 2248.

Московский институт электронного
машиностроения
Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30.III.1984

**FEATURES OF RADIATION-INDUCED ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF SOME POLAR POLYMERS**

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

S u m m a r y

The electrical conductivity of some polar polymers induced by low-energetic electrons (66 keV) at time of action from 5 mcs to 1 ms in vacuum has been studied. The reduced specific electrical conductivity of polymers under consideration being equal to $(2-4) \cdot 10^{-19} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ rad}^{-1} \text{ s}$ is essentially lower, than for non-polar PTFE and slightly polar PS and PETP. In electrical fields with $E_0 \leq 5 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ the Ohm's law is valid for PMMA, PVDF and polycarbonate, but not for cellulose triacetate. The possible role of free charges in induced electrical conductivity is discussed.
