

УДК 541.64:537.2

НАКОПЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЗАРЯДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ В ВАКУУМЕ

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

Методом внешних токов исследованы закономерности накопления объемных зарядов в ПП, ПТФЭ, полиоксациазоле и полифенолфталенизофталате—при их облучении импульсами электронов с энергией 30–65 кэВ. Предложена феноменологическая модель объемного заряжения, учитывающая радиационную электропроводность в облучаемой части полимера.

Воздействие ионизирующих излучений на высокомолекулярные соединения сопровождается различными радиационно-химическими процессами, протекающими, как правило, по свободнорадикальному механизму. Первичные радикалы образуются на самых ранних этапах радиолиза при распаде сверхвозбужденных состояний молекул или в реакциях активных заряженных частиц с макромолекулами, а также за счет энергии начальной рекомбинации заряженных частиц в шпорах или треках.

Наряду с процессами ионизации и возбуждения атомов среды в облучаемой системе наблюдается накопление объемных зарядов, возбуждающих электрическое поле даже в отсутствие внешнего приложенного напряжения. Вообще говоря, при гамма-радиолизе эти эффекты невелики. В случае быстрых электронов с энергией 1–10 МэВ их роль при облучении достаточно толстых образцов (порядка нескольких мм) значительно возрастает. В еще более толстых мишеньях ($\geq 0,5$ см) учет этих эффектов становится обязательным, так как уже при дозах ~ 1 Мрад возникающие внутренние электрические поля ($\sim 10^5$ В/см и более) начинают оказывать заметное влияние на протекание радиационно-химических реакций, включающих стадии образования заряженных частиц. При очень больших дозах облучения возможно механическое повреждение исследуемого образца вследствие электрического пробоя.

При использовании в качестве ионизирующего излучения электронов низких энергий (< 100 кэВ), находящих все более широкое распространение в радиационно-химических лабораториях, учет образующихся объемных зарядов должен проводиться всегда.

Вопросам накопления объемных зарядов в полимерах при их облучении ускоренными электронами различных энергий посвящена довольно обширная литература (см., например, работу [1]). Однако отсутствие прямых измерений радиационной электропроводности, возбуждаемой в полимере падающим пучком электронов, в значительной степени затрудняет сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. В настоящей работе удалось провести подобное сравнение для ряда полимеров, наиболее полно удовлетворяющих основным требованиям, вытекающим из предлагаемой феноменологической модели заряжения полимерных пленок электронами низких энергий, причем в модели отсутствуют какие-либо свободные или подгоночные параметры.

Исследовали технические пленки частично (50%) изотактического ПП, ПТФЭ, полиарилата (ПАР) – полифенолфталенизофталата, а также полиоксациазола (ПОД) толщиной 11–62 мкм. Выбор материалов определялся особенностями их радиационно-импульсной электропроводности. Образцы представляли собой диски диаметром 40 мм, снаженные напыленными в вакууме электродами диаметром 32 мм.

Облучение электронами проводили в рабочей камере установки ЭЛА-50/05 в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. при комнатной температуре (рис. 1). Энергия электронов могла изменяться ступенчато от 30 до 65 кэВ, ток в пучке не превышал 1 мА при длительности импульса от 5 мкс до 1 мс (форма импульса прямоугольная). При больших временах импульса (~ 10 мс) вершина его из плоской становилась колоколообразной.

Для регистрации физических процессов, протекающих в образце при его облучении электронами и приводящих к накоплению в нем объемных зарядов, применяли метод внешних токов [1]. Методика не позволяла измерять непосредственно распределение плотности объемного заряда по толщине, хотя измерение токов I_1 и I_2 (рис. 1), стекающих с электродов на землю, могло быть выполнено с большой точностью и с малой постоянной времени. Для этой цели применяли двухлучевой осциллограф С1-17. Методика измерения радиационно-импульсной электропроводности описана нами ранее в работе [2].

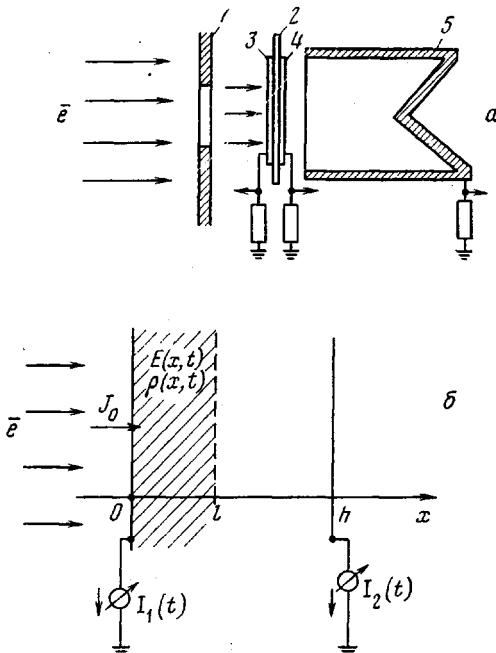


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по объемному заряжению полимерных пленок низкоэнергетическими электронами. а – блок-схема: 1 – коллиматор, 2 – образец, 3, 4 – электроды, 5 – цилиндр Фарадея; б – одномерная модель, принятая в теоретическом анализе

При теоретическом анализе удобно использовать ряд упрощающих предположений, не изменяющих физическую сущность изучаемого явления, но позволяющих значительно сократить математические выкладки. Наиболее важным из них является допущение об одномерном характере процесса накопления объемных зарядов (рис. 1). Далее предполагается, что плотность тока падающих электронов $J(t) = J_0 \theta(t - \tau_{\text{и}})$, где $\theta(t - \tau_{\text{и}})$ – ступенчатая единичная функция при $0 \leq t \leq \tau_{\text{и}}$ и $\tau_{\text{и}}$ – длительность импульсного воздействия. Оба этих допущения теории могут быть достаточно точно выполнены в условиях эксперимента.

Из уравнений Максвелла получаем первый интеграл сохранения полного тока J_z (в дальнейшем все токи предполагаются рассчитанными на единицу площади облучаемой поверхности полимера)

$$J_z(t) = \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} + \gamma_p(x, t) \cdot E(x, t) + j_{ct}(x, t) \quad (1)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера (постоянная величина), ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см; $\gamma_p(x, t)$ – индуцированная излучением электропроводность, определяемая локальной мощностью дозы $R(x, t)$; $j_{ct}(x, t)$ – плотность стороннего тока, т. е. тока падающих электронов на глубине x ; $E(x, t)$ – электрическое поле на

глубине x в момент времени t после начала облучения.

В формуле (1) пренебрегают диффузионной составляющей тока проводимости, и не учитывается непосредственный вклад термолизованных первичных электронов, остановившихся в толще материала, в индуцированную электропроводность. Дальнейшее раскрытие уравнения (1) связано с конкретизацией зависимости γ_p и j_{ct} от координаты и времени.

Предположим, что $\gamma_p(x, t) = K_p \cdot R(x, t)$, где K_p – некоторая константа материала, не зависящая от электрического поля и дозы предварительного облучения. Далее $R(x, t) = R(x) \cdot \theta(t - \tau_n) = R_0 \cdot g(x) \theta(t - \tau_n)$ и $j_{ct}(x, t) = J_0 \cdot f(x) \cdot \theta(t - \tau_n)$, где R_0 и J_0 – значения соответствующих величин на облучаемой поверхности, а $g(x)$ и $f(x)$ – некоторые известные из литературы [1] функции координаты. При выбранном способе записи члена $j_{ct}(x, t)$ сделано неявное допущение об отсутствии влияния электрического поля $E(x, t)$ на пробег электронов в веществе.

Из условия квазистационарности задачи следует

$$I_1(t) + I_2(t) = I_0, \quad (2)$$

где I_0 отличается от J_0 на величину тока обратно рассеянных электронов (в наших условиях это различие невелико и не превышает $\sim 6\%$).

Границное условие имеет вид

$$\int_0^h E(x, t) dx = 0 \quad (3)$$

В качестве начальных условий принимаем наипростейшие: при $t=0$ $E(x)=0$.

Как показано нами ранее в работе [3] при этих условиях решение уравнения (1) после введения следующих безразмерных переменных и параметров $\xi = t/\tau_n$, $\xi = x/l$, $\alpha = h/l$, $\beta = K_p R_0 \tau_n / (\epsilon \epsilon_0)$, $F(\xi, \zeta) = [\epsilon \epsilon_0 / (J_0 \tau_n)] \times E(x, t)$ и $\phi(\zeta) = I_2(t)/J_0$ имеет вид

$$F(\xi, \zeta) = \exp[-\beta g(\xi) \zeta] \int_0^\zeta [\phi(p) - f(\xi)] \exp[\beta g(\xi) p] dp, \quad (4)$$

причем $\phi(\zeta)$ определяется из уравнения Вольтерра второго рода

$$\begin{aligned} \alpha \phi(\zeta) = & \int_0^1 f(\xi) \exp[-\beta g(\xi) \zeta] d\xi + \int_0^1 d\xi \left\{ \beta g(\xi) \exp[-\beta g(\xi) \zeta] \int_0^\zeta \right. \\ & \left. \cdot \exp[\beta g(\xi) p] dp \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5) функции $f(\xi)$ и $g(\xi)$ имеют уже почти универсальный вид (рис. 2). Из формулы (5) следует, что $\phi(0) = (1/\alpha) \int_0^1 f(\xi) d\xi$. При выбранном виде функции $f(\xi)$ значение интеграла $\int_0^1 f(\xi) d\xi = 0,403$. Область изменения переменных ξ и ζ лежит в интервале 0,1.

Решение уравнения (5) при заданных значениях параметров $\alpha > 1,0$ и β производили численными методами с использованием ЭВМ. Решение получено методом конечных сумм, которое состоит в замене интегрального уравнения аппроксимирующей системой алгебраических уравнений относительно дискретных значений искомой функции $\phi(\zeta)$. Для сокращения расчетных выкладок была применена формула трапеций с постоянным шагом, приводящая к рекуррентным формулам и обеспечивающая точность нахождения значений $\phi(\zeta)$ не ниже 1%. Полученные результаты сравнивали с экспериментально измеренными значениями $I_2(t)/J_0$.

На рис. 3–5 представлены результаты численного решения уравнения (5). Интересно, что изменение функции $g(\xi)$ оказывает слабое влияние на вид решения $\phi(\zeta)$. Приведенные ниже данные расчета получены

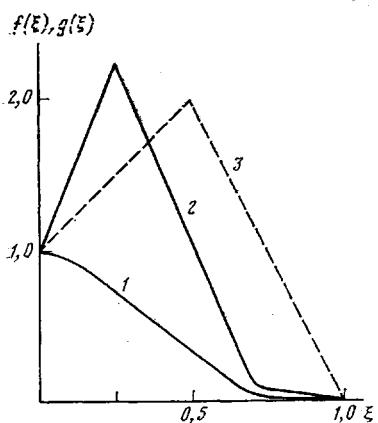


Рис. 2

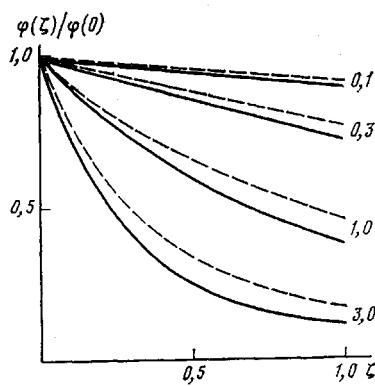


Рис. 3

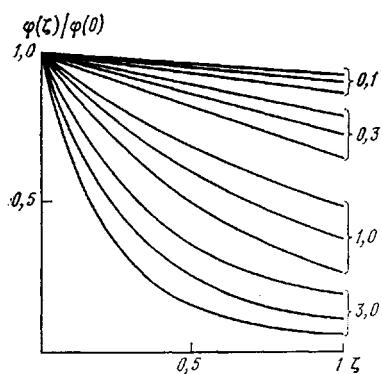


Рис. 4

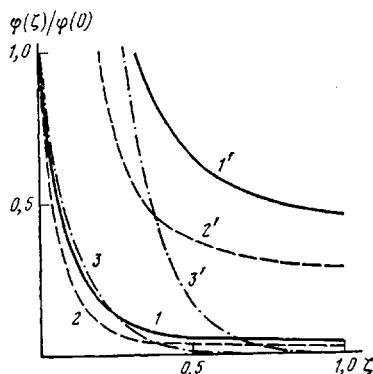


Рис. 5

Рис. 2. Графики функций $f(\xi)$ (1) и $g(\xi)$ (2, 3). Аналитическое представление функций $f(\xi)$ и $g(\xi)$. $1 - f(\xi) = \exp(-4,78\xi^2)$, $0 \leq \xi \leq 0,7$; $f(\xi) = 0,915 - 1,765\xi + 0,85\xi^2$, $0,7 < \xi < 1$; $\int_0^1 f(\xi) d\xi = 0,403$. $2 - g(\xi) = 1 + 5\xi$, $0 \leq \xi \leq 0,25$; $g(\xi) = 3,49 - 4,962\xi$, $0,25 \leq \xi < 0,7$; $g(\xi) = 0,08\xi(1-\xi)$, $0,7 \leq \xi < 1,0$. $3 - g(\xi) = 1 + 2\xi$, $0 \leq \xi < 0,5$; $g(\xi) = 4(1-\xi)$, $0,5 \leq \xi \leq 1,0$.

Рис. 3. Сравнение результатов расчета $\varphi(\xi)$ для различных видов функций $g(\xi)$. Цифрами даны значения β ; штриховые линии – расчет по кривой 3 рис. 2; для всех кривых $\alpha=1,5$.

Рис. 4. Результаты численного решения уравнения (5). В каждой группе кривых, соответствующих одному значению β , верхняя кривая относится к значению $\alpha=1,165$, средняя – к $\alpha=1,5$, нижняя – к $\alpha=5,0$.

Рис. 5. Графическое представление $\varphi(\xi)$ для $\beta=10$. $\alpha=1,5$ (1), 5,0 (2), $f=g=1$ (3). Кривые 1'-3' соответствуют 1-3 при 10-кратном увеличении масштаба ординаты.

для представления $g(\xi)$ задаваемого кривой 2 на рис. 2. В литературе [1] часто используется приближенный анализ явления заряжения диэлектриков при упрощающем предположении о постоянстве функций f и g по глубине образца: при $\xi \leq 1,0$ $f=g=1,0$. В этом случае уравнение (5) имеет аналитическое решение

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{\alpha'} \exp \left[\frac{\alpha'-1}{\alpha'} \beta' \xi \right], \quad (6)$$

где $\alpha'=1/(\varphi_0)$. Требуя совпадения решений (6) и уравнения (5) на начальных участках спада тока ($\xi \ll 1,0$), найдем $\beta'=1,58\beta$. Хорошее совпадение этих решений наблюдается только для $\beta \leq 1,0$. Для больших значений расхождение увеличивается и, например, при $\beta=3,0$ в точке $\xi=1,0$ имеет место четырехкратное расхождение, причем формула (6) дает гораздо более быстрый спад.

Резкое замедление спада тока $I_2(t)$ к концу импульса облучения при больших β хорошо иллюстрируется рис. 5, где для сравнения представлен

и график решения уравнения (6). Видно, что точное решение предсказывает поведение $\phi(\zeta)$, принципиально отличное от приближенного. С точки зрения проверки применимости предложенной феноменологической модели наибольший интерес представляют экспериментальные данные, полученные для достаточно больших (≥ 1) β .

Краткая характеристика радиационно-импульсной электропроводности исследованных полимеров приведена в табл. 1. В отличие от большинства более ранних исследований в настоящей работе измерения выполнены на образцах и в условиях, максимально приближенных (а в некоторых случаях просто идентичных) к условиям облучения при их объемном заряжении.

Таблица 1
Краткая характеристика радиационной электропроводности
исследованных полимеров

Полимер	$K_p \cdot 10^{14}$, Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1} \cdot$ рад $^{-1} \cdot$ с	Область относительного постоянства $K_p (\pm 20\%)$		
		$\tau_{\text{и}}$, мс	$E_0 \cdot 10^{-5}$, В/см	$D_{1/2} \cdot 10^{-6}$, рад
ПП	1,2	≤ 10	5	10 *
ПТФЭ	7,0	$\leq 0,1$	3	$\sim 0,3$
ПОД	0,23	≤ 10	5	$\geq 30 *$
ПАР	0,4	≤ 1	5	30

* Задержанная компонента не обнаружена.

Примечание. E_0 — внешнее электрическое поле, $D_{1/2}$ — доза предварительного облучения, приводящая к снижению K_p в 2 раза.

Анализ данных табл. 1 показывает, что наиболее подходящими для проверки выводов теории являются ПП и ПОД. Однако ввиду низкого значения K_p в последнем полимере, очень близкого к соответствующему значению ПММА, который широко использовали в качестве объекта исследования Гросс и Евдокимов [1], и высокого значения ϵ ($\approx 5,0$) получить на нем высокие значения β ($\geq 0,6$) не удалось. Поэтому основной объем исследований выполнен для ПП, ПТФЭ и ПАР, причем в случае ПТФЭ учитывали снижение K_p в процессе облучения.

В работе [4] экспериментально доказано ограничение тока пучка быстрых (1,05 МэВ) электронов полем объемного заряда в ПММА и ПС при их толщинах, превышающих 0,8 длины экспериментального пробега l электронов. В частности, обнаружено снижение тока прошедших электронов более чем в 10 раз по сравнению с его исходным значением при общем инжектированном заряде $2,3 \cdot 10^{-6}$ Кл/см 2 . При энергии электронов 30–65 кэВ этот эффект выражен гораздо слабее: при общем инжектированном заряде $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Кл/см 2 наблюдаемое снижение тока прошедших электронов не превышало 10% для ПОД и ПАР, а в ПП и ПТФЭ вообще отсутствовало. Во всех случаях толщина образцов составляла 0,8–0,9 l . Полученные результаты говорят о том, что эффект ограничения пробега низкоэнергетических электронов в полимерах незначителен и в первом приближении им можно пренебречь.

Для удобства сравнения с теорией в табл. 2 систематизированы данные по пробегам l и ионизационным потерям электронов δ_e в исследованных полимерах.

Значения $\phi(0)$ для всех исследованных полимеров и энергий падающих электронов в пределах погрешности эксперимента ($\pm 20\%$) согласуются с теоретическими оценками по формуле (5) при $\zeta=0$ (табл. 3).

Для исключения возможного влияния остаточной индуцированной электропроводности и внедренных объемных зарядов и электрических полей измерения проведены с использованием импульсов электронов с минимально возможными дозами за импульс ($\leq 10^3$ рад). Анализ табл. 3 показывает, что экспериментальные значения $\phi(0)$ ниже теоретических. Возможно, это связано с некоторой неточностью в задании функ-

ции $f(\xi)$ и ее истинный ход несколько круче принятого в настоящей работе.

Степень совпадения экспериментальных и расчетных данных по спаду тока $I_2(t)$, т. е. $\phi(\xi)$, для значений параметра β , меньших или равных 3,0, достаточно хорошая (рис. 6). Именно в этих условиях точность определения β максимальна и достигает $\pm 10\%$. Как и следовало ожидать, предсказываемое теорией замедление скорости спада $\phi(\xi)$ действительно наблюдается (рис. 6, кривая 3). Более того, в случае ПТФЭ и ПП для значений α и β , дающих очень близкий теоретический ход функции $\phi(\xi)$, действительно наблюдается и совпадение экспериментальных данных (рис. 6).

Таблица 2
Пробеги и ионизационные потери электронов

Энергия электронов, кэВ	l , мкм				$\delta_e \cdot 10^3$, рад·см ²			
	ПП	ПТФЭ	ПОД	ПАР	ПП	ПТФЭ	ПОД	ПАР
30	17,5	10,1	13,5	15,2	1,66	1,27	1,45	1,45
35	23,1	13,3	17,8	20,0	1,48	1,12	1,29	1,29
40	29,2	16,9	22,6	25,5	1,34	1,02	1,18	1,18
45	36,2	20,8	27,9	31,4	1,23	0,93	1,07	1,07
50	43,6	25,0	33,7	37,9	1,13	0,86	1,00	1,00
65	69,0	39,6	53,4	60,0	0,94	0,72	0,83	0,83

Примечание. Табличные значения получены пересчетом данных, приведенных в работе [5]. Для плотности полимеров приняты следующие значения: 0,91 (ПП), 2,1 (ПТФЭ) и 1,35 (ПОД) и 1,20 г/см³ (ПАР). Значения l и δ_e для ПОД и ПАР даются по ПЭТФ.

Таблица 3
Сравнение расчетных и экспериментальных значений $\phi(0)$

Полимер	Толщина h , мкм	l , мкм	$\phi(0)$	
			теория	эксперимент
ПП	62	43,6	0,28	0,24
	62	17,5	0,35	0,31
ПТФЭ	45,0	10,1	0,09	0,07
	45,0	25,0	0,23	0,18
	11,0	10,1	0,37	0,25
ПОД	21	17,8	0,35	0,31
ПАР	42	25,5	0,25	0,23
	30	15,2	0,21	0,17

Получение экспериментальных данных для $\beta \geq 3,0$, реализованное только для ПП и ПТФЭ, связано с целым рядом методических трудностей. Это во-первых, неоднородность распределения мощности дозы по поверхности облучаемого образца, когда пучок электронов специально фокусировался до диаметра ~ 8 мм. Во-вторых, при увеличении длительности облучения (≥ 1 мс) форма импульса существенно искажалась, что затрудняло интерпретацию полученных результатов. Кроме того, в отличие от ПП величина K_p в ПТФЭ увеличивалась к концу миллисекундного импульса в ~ 2 раза и при дозах порядка 1 Мрад за импульс существенно уменьшалась при облучении. Поэтому точное определение параметра β оказалось невозможным. Тем не менее значение β , дающее наилучшее совпадение с экспериментальными данными (рис. 7), находится с точностью до коэффициента 1,6 в хорошем согласии с ожидаемым значением. Наличие резкого замедления в спаде функции $\phi(\xi)$ при $\xi \geq 0,5$ для больших β не вызывает сомнений. Необходимо отметить, что для $\alpha > 1,0$ пре-

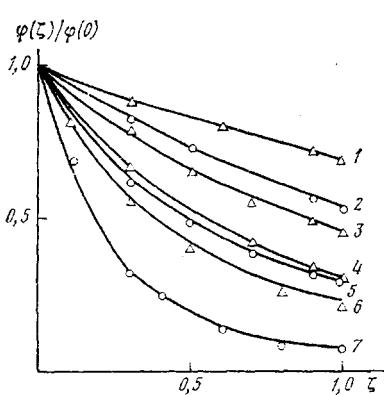


Рис. 6

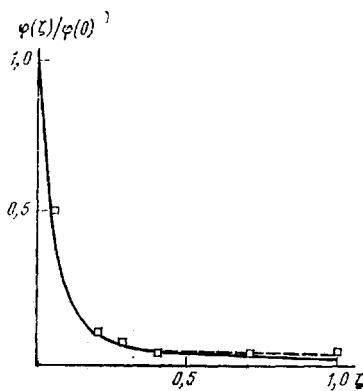


Рис. 7

Рис. 6. Сравнение экспериментальных и расчетных данных $\phi(\zeta)$ для исследованных полимеров. 1 – ПОД ($\alpha=1,18$, $\beta=0,5$); 2 – ПП ($\alpha=1,44$, $\beta=0,75$); 3 – ПАР ($\alpha=1,65$, $\beta=0,9$); 4 – ПАР ($\alpha=1,97$, $\beta=1,3$); 5 – ПТФЭ ($\alpha=1,1$, $\beta=2,5$); 6 – ПП ($\alpha=1,44$, $\beta=2,25$); 7 – ПП ($\alpha=3,5$, $\beta=3,3$) и ПТФЭ ($\alpha=4,5$, $\beta=2,9$). Сплошные кривые – расчет, точки – эксперимент

Рис. 7. Характер изменения $\phi(\zeta)$ для ПТФЭ при больших β ($\alpha=4,5$, $\beta=12$). Сплошные кривые – расчет, точки – эксперимент

дел ϕ при $\beta \rightarrow \infty$ равен 0, что следует из уравнения (5). Так что несмотря на замедление спада $I_2 \rightarrow 0$ при $\tau_n \rightarrow \infty$. Более детальное изучение этого интересного явления связано с использованием более сильноточных ускорителей.

Имеющиеся в литературе данные не могут быть использованы для непосредственного сравнения с предложенной теорией. Наиболее интересны в этом отношении результаты исследования по зарождению в вакууме пластин кварцевого стекла и полизтилена импульсами быстрых (2 МэВ) электронов длительностью 40 мкс при чрезвычайно высоких значениях $J_0 \approx 0,1 \text{ A/cm}^2$ [6]. Именно в этих условиях наблюдался электрический пробой ПММА и ПС к концу облучения одиночным импульсом излучения, причем к этому моменту пробег электронов сокращался в несколько (до 3) раз. Общий инжектированный заряд достигал $5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}/\text{см}^2$. В наших условиях электрический пробой в исследованных полимерах, по всей видимости, не имел места. Расчет электрических полей по формуле (5) и плотности объемных зарядов согласно уравнению Пуассона может быть легко осуществлен, как только известен вид функции $\phi(\zeta)$. Однако эта задача выходит за рамки настоящей работы.

Таким образом, показано, что предложенная феноменологическая модель накопления объемных зарядов в полимерах при их облучении электронами низких энергий ($\leq 100 \text{ кэВ}$) удовлетворительно объясняет экспериментально наблюдаемые закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов О. Б. Радиационная стойкость органических материалов: Обзорн. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1979, с. 1.
2. Тютнєв А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 104.
3. Тютнєв А. П., Сулейманян Г. А., Саенко В. С., Случанко Л. К., Пожидаев Е. Д. Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. М.: ЦНИИ Электроника, 1982, вып. 2, с. 3.
4. Евдокимов О. Б., Кононов Б. А., Ягушкин Н. И. Изв. вузов. Физика, 1975, № 9, с. 139.
5. Pages L., Bertel E., Joffre H., Sklavenitis L. Atomic data, 1972, v. 4, № 1, p. 2.
6. Gross B., Dow J., Nablo S. V. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 6, p. 2459.

**ACCUMULATION OF VOLUME CHARGES IN POLYMERIC MATERIALS
DURING THEIR IRRADIATION BY LOW ENERGIES ELECTRONS
IN VACUUM**

Tyutnev A. P., Saenko V. S., Mingaleev G. S., Pozhidaev Ye. D.

Summary

The regularities of accumulation of volume charges in PP, PTFE, polyoxadiazol and polyphenolphthaleine isophthalate under irradiation by impulses of electrons of the 30-65 kev energy have been studied by the external currents method. The phenomenological model of volume charging is proposed taking into account the radiation-induced electrical conductivity in irradiated part of the polymer.