

УДК 541(64+15):537.3

ЭСТАФЕТНО-ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ  
ТРАНСПОРТА ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИОНИЗИРУЮЩИМ  
ИЗЛУЧЕНИЕМ ЗАРЯДОВ В ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

© 1996 г. С. А. Хатипов

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова” Обнинский филиал  
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 23.08.95 г.

Рассмотрены кинетические закономерности радиационно-индукционной электропроводности полимеров при непрерывной объемной генерации зарядов. Показано, что экспериментальные результаты могут быть интерпретированы на основе эстафетно-диффузионной модели транспорта зарядов, согласно которой передача зарядов между центрами локализации осуществляется посредством молекулярных движений. Значительное увеличение электропроводности полимеров вблизи температуры стеклования объясняется участием в транспорте зарядов кооперативных молекулярных движений, сопровождающихся локальной перестройкой структуры и формирующими низкочастотную область спектра молекулярной релаксации.

Для интерпретации радиационно-индукционной электропроводности (РЭ) полимеров в настоящее время используется квазизонная модель Роуза–Фаулера–Вайсберга (РФВ), описывающая движение носителей заряда (электронов и дырок) в присутствии многочисленных ловушек, расположенных в запрещенной зоне [1]. Данная модель применялась для интерпретации как радиационно-импульсной, так и стационарной электропроводности полимеров [1, 2]. Вместе с тем в последнее время получен ряд экспериментальных результатов, интерпретация которых в рамках модели РФВ вызывает трудности. В частности, это относится к данным по температурно-временным зависимостям РЭ полимеров в области мощностей доз 10–1000 Гр/с и времен воздействия 1–10<sup>4</sup> с [3–6].

Величина электрической проводимости, а также кинетические и температурные зависимости РЭ ряда неполярных и слабополярных полимеров (например, ПЭ, ПП, ПТФЭ) имеют аномальный характер и требуют для своего объяснения в рамках модели РФВ предположений, физическое обоснование которых не очевидно (большие времена жизни геминальных пар, неланжевеновский механизм рекомбинации, низкие значения частотного предэкспоненциального фактора и др. [7]). На феноменологическом уровне описание переноса зарядов в рамках прыжкового механизма математически эквивалентно таковому для зонного переноса [1, 7] и поэтому не дает принципиально новых возможностей для объяснения экспериментальных данных.

Иной подход предложен в работах [4–6]. Согласно [6], особенности температурно-временных зависимостей РЭ могут быть качественно объяснены влиянием молекулярной подвижности на транспорт генерируемых носителей заряда. В основе такой интерпретации лежит предположение о том, что значительный вклад в величину РЭ вносит передача зарядов между центрами локализации посредством молекулярных движений (внутри- и межцепочных столкновений) подобно эстафетно-диффузионному механизму миграции валентности [8]. В первую очередь это относится к гибкоцепным неполярным и слабополярным полимерам, в которых отсутствуют функциональные группы с явно выраженным донорно-акцепторными свойствами. Именно в таких полимерах обнаружено аномальное, с точки зрения модели РФВ, поведение.

В настоящей работе показано, что кинетические закономерности РЭ в этих полимерах могут быть описаны в рамках эстафетно-диффузионной модели переноса, контролируемого процессами молекулярной релаксации.

Известно, что релаксационный отклик полимерной системы описывается следующим образом:

$$R(t) = R_i + R_r[1 - \Phi(t)], \quad (1)$$

где  $R_i$  – мгновенный отклик (в случае диэлектрической релаксации характеризует атомную поляризацию),  $R_r$  – релаксационная часть отклика,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08796а).

$\Phi(t)$  – релаксационная функция. В дифференциальной форме выражение (1) имеет вид

$$dR(t)/dt = -R_i[d\Phi(t)/dt] \quad (2)$$

В простейшем случае одного времени релаксации  $\tau$  отклик системы описывается экспоненциальной функцией

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \exp(-t/\tau) \\ R(t) - R_i &= R_i[1 - \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (3)$$

Характерной особенностью полимеров является наличие распределения (спектра) времен молекулярной релаксации. В связи с этим для интерпретации экспериментальных данных (например, по диэлектрической и механической релаксации, спектроскопии корреляции фотонов [9]) обычно используется эмпирическая функция Коула–Вильямса–Батса

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_w)^\beta] = \int_0^\infty \exp(-t/\tau) K(\tau) d\tau \quad (4)$$

Здесь  $K(\tau)$  – функция распределения времен релаксации;  $0 < \beta < 1$  – параметр распределения времен релаксации;  $\tau_w$  – характерное время, связанное со средним значением времени релаксации

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \tau K(\tau) d\tau = (\tau_w/\beta) \Gamma(1/\beta) \quad (5)$$

( $\Gamma(1/\beta)$  – гамма-функция). Отклик системы в этом случае является более сложной функцией времени и имеет степенную аппроксимацию [10]

$$R(t) \sim t^{-1+\beta} \text{ при } t \ll \tau_w$$

$$R(t) \sim t^{-1-\beta} \text{ при } t \gg \tau_w$$

Как отмечено выше, совокупность экспериментальных данных указывает на то, что РЭ полимеров связана с молекулярной подвижностью и, следовательно, имеет "релаксационную" природу. С этой точки зрения РЭ описывается как процесс релаксации

$$dj(t)/dt = j_0(t)[-d\Phi(t)/dt] \quad (6)$$

или

$$dN_0(t)/dt = N(t)[-d\Phi(t)/dt], \quad (7)$$

где  $j(t) = ev_0N_0(t)$  – плотность радиационного тока,  $e$  – заряд электрона,  $v_0$  – дрейфовая скорость зарядов,  $N_0(t)$  – концентрация подвижных носителей,  $j_0(t) = ev_0N(t)$ ,  $N(t)$  – полная концентрация генерируемых носителей. В линейном приближении  $v_0 = \mu E$ , где  $\mu$  – эффективная подвижность зарядов, связанная с амплитудой и частотой молекулярных движений,  $E$  – напряженность электрического поля. Без учета объемной рекомбинации и дозовых эффектов общее число

зарядов при непрерывной объемной генерации определяется уравнением

$$dN(t)/dt = Rq_0 \quad (8)$$

Здесь  $R$  – мощность поглощенной дозы,  $q_0$  – радиационно-химический выход свободных носителей заряда. Учет процессов объемной рекомбинации носителей заряда пока не является принципиальным, поскольку аномальное нарастание РЭ при непрерывном облучении ряда полимеров связано не с этим. При наличии распределения времен молекулярной релаксации уравнение (7) с учетом выражений (4) и (8) имеет вид

$$dN_0(t)/dt = Rq_0(\beta/\tau_w)(t/\tau_w)^{-1+\beta} \exp[-(t/\tau_w)^\beta] \quad (9)$$

Отсюда получаем

$$N_0(t) = Rq_0 \beta \int_0^t (\tau/\tau_w)^\beta \exp[-(\tau/\tau_w)^\beta] d\tau \quad (10)$$

Решение уравнения (10) можно представить следующим образом:

$$N_0(t) = Rq_0 \tau_w \gamma[1/\beta + 1, (t/\tau_w)^\beta], \quad (11)$$

где  $\gamma[1/\beta + 1, (t/\tau_w)^\beta]$  – неполная гамма-функция. При  $t \gg \tau_w$  получаем стационарное решение

$$N_0 = Rq_0 \tau_w (1/\beta) \Gamma(1/\beta),$$

которое с учетом формулы (5) выглядит так:

$$N_0 = Rq_0 \langle \tau \rangle \quad (12)$$

Таким образом, согласно уравнениям (11) и (12), зависимость РЭ от времени облучения имеет вид монотонно возрастающей функции, выходящей на стационарные значения. Подобный характер кинетики РЭ наблюдался для большого числа полимеров при комнатной температуре в области малых мощностей поглощенной дозы (менее 5 Гр/с) [2], а также при пониженных температурах (ниже температуры стеклования) независимо от мощности и величины поглощенной дозы [4]. Численные оценки приводят к разумным значениям параметров, входящих в соотношение (12). Так, в указанных выше условиях облучения приведенная к единичной мощности поглощенной дозы квазистационарная электропроводность  $A_m$  ( $A_m = \gamma_p/R$ , где  $\gamma_p$  – удельная объемная проводимость) для большого числа полимеров имеет порядок величины  $10^{-14} \Omega^{-1} m^{-1}$  Гр<sup>-1</sup> с [4, 11] (имеются ввиду значения  $A_m$  в максимуме радиационного тока, поскольку наличие дозовых эффектов приводит к постепенному уменьшению стационарных значений РЭ даже при низких температурах [4, 12]). Тогда, с учетом выражения (12) получаем

$$\begin{aligned} N_0 &= \gamma_p/e\mu = Rq_0 \langle \tau \rangle \\ A_m &= e\mu q_0 \langle \tau \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

При радиационно-химическом выходе свободных зарядов  $q_0$ , равном 1/100 эВ, с точностью до множителя порядка единицы получаем  $\mu(t) \sim 10^{-14}$ . Интервал значений дрейфовой подвижности зарядов в методе времени пролета в неполярных и слабополярных полимерах составляет  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  м<sup>2</sup>/В с [13]. Следовательно, величина  $\langle t \rangle$  для молекулярных движений, ответственных за перенос зарядов по эстафетному механизму в указанных выше условиях облучения, находится в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  с, что соответствует мелкомасштабным релаксационным переходам, связанным с молекулярными движениями на уровне сегмента Куна ( $\beta$ -релаксация). Кинетические кривые радиационного тока при этом характеризуются быстрым выходом на стационарные значения, поскольку, согласно формуле (11), при  $t \gg \tau_w$  имеем  $N_0 \approx \text{const}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Величина обратная  $\langle t \rangle$  по смыслу соответствует предэкспоненциальному частотному фактору  $v_0$ , вводимому в модели РФВ для вероятности термического выброса зарядов из ловушек. Оценка  $\langle t \rangle^{-1}$  совпадает по порядку величины с  $v_0$ . Это означает, что причиной аномально низких с точки зрения обычного термического выброса зарядов значений  $v_0$  является участие в переносе молекулярных движений, а не наличие энергетической щели, отделяющей мелкие ловушки от дна зоны проводимости, как это предполагалось ранее [1]. Недавно в работе [7] из анализа той же модели РФВ, параметры которой были перенормированы для случая прыжкового транспорта, сделан вывод о том, что заниженные значения  $v_0$  обусловлены большими значениями параметра затухания волновой функции локализованного электрона или малой концентрацией прыжковых центров. Однако этот вывод по-прежнему оставляет открытый вопрос о механизме передачи электрона на большие расстояния между редко расположеными или не взаимодействующими прыжковыми центрами, что имеет место в большинстве полимеров. В рамках эстафетно-диффузационного механизма перенос заряда на большие расстояния возможен ввиду большого радиуса диффузационной сферы кинетического элемента, определяющего тот или иной тип молекулярных движений.

Рассмотрим особенности кинетики РЭ в таких полимерах как ПЭ, ПП, ПТФЭ, ПВДФ и ПВФ вблизи и выше температуры стеклования  $T_c$  при больших мощностях поглощенной дозы (более 5 Гр/с). На кинетических кривых появляется дополнительный максимум, основные характеристики которого (величина, время достижения, вольтамперная характеристика, зависимость от мощности дозы) не удается удовлетворительно объяснить в модели зонного переноса [3, 14]. На температурной зависимости величины РЭ в мак-

симуме в координатах Аррениуса в этой области температур имеется излом [6].

Для всех полимеров, в которых наблюдается подобное поведение, характерно то, что при повторном облучении одного и того же образца кинетические кривые не повторяются. В том случае, когда облучение прекращается в какой-либо момент времени после прохождения максимума, при повторном облучении нарастание тока наблюдается лишь до того значения, при котором было прекращено предыдущее облучение [3, 5]. В связи с этим можно сделать вывод, что монотонный спад РЭ после прохождения максимума связан с необратимыми изменениями структуры полимера, т.е. с дозовыми эффектами. С учетом дозовых эффектов уравнение (9) для мономолекулярного захвата носителей заряда радиационными дефектами примет вид

$$\begin{aligned} dN_0(t)/dt = & -(k/\tau_w)N_0(t) + \\ & + Rq_0\beta(t/\tau_w)^\beta \exp[-(t/\tau_w)^\beta], \end{aligned} \quad (14)$$

где  $k$  – безразмерная константа, характеризующая скорость захвата носителей. Из уравнения (14) получаем

$$\begin{aligned} N_0(t) = & Rq_0\beta \times \\ & \times \left[ \int_0^t (\tau/\tau_w)^\beta \exp[-(\tau/\tau_w)^\beta + k\tau/\tau_w] d\tau \right] \exp(-kt/\tau_w) \end{aligned} \quad (15)$$

Решение уравнения (15) можно представить в безразмерном виде, удобном для численного интегрирования

$$\frac{N_0(x)}{N_0(x_m)} = \frac{\int_0^x y^\beta \exp[-y^\beta + ky] dy}{\int_0^{x_m} y^\beta \exp[-y^\beta + ky] dy} \exp[-k(x - x_m)], \quad (16)$$

где  $x = t/\tau_w$ ,  $x_m = t_m/\tau_w$ ,  $t_m$  – время достижения максимума;  $N_0(x_m)$  – число подвижных носителей, соответствующее максимуму радиационного тока.

Численный анализ решений (16) показывает, что экспериментальные данные (степенной закон нарастания РЭ с показателем меньше единицы и близкий к симметричному вид максимума РЭ) наилучшим образом описываются в области значений  $x > 1$ ,  $\beta < 0.5$  и  $k < 0.01$  (рисунок).

Из полученных результатов следует, что решающую роль в возникновении дополнительного максимума РЭ и соответственно в переносе зарядов при температуре выше  $T_c$  играют кооперативные молекулярные движения, соответствующие низкочастотной области распределения времен молекулярной релаксации. Действительно, функция распределения времен релаксации, представ-

ляемая обычно в виде  $G(\tau) = \tau K(\tau)$ , имеет максимум при  $\tau = \tau_w$  [15]. При достаточно больших временах  $\tau > \tau_0 > \tau_w$ , функция  $G(\tau)$  аппроксимируется степенной зависимостью  $G(\tau) \sim \tau^{-n}$ . В этом случае, используя соотношение (4), получаем

$$\Psi(t) = -[d\Phi/dt] = \\ = \int_{\tau_0}^{\infty} \exp(-t/\tau) G(\tau) d\tau / \tau^2 \sim t^{-(1+n)} \gamma(n+1, t/\tau_0) \quad (17)$$

В области больших времен ( $t \gg \tau_w$ ), где решение (16) согласуется с экспериментальными данными, функция вероятности переходов  $\Psi(t)$ , согласно выражению (17), имеет степенную аппроксимацию

$$\Psi(t) \sim t^{-(1+n)}$$

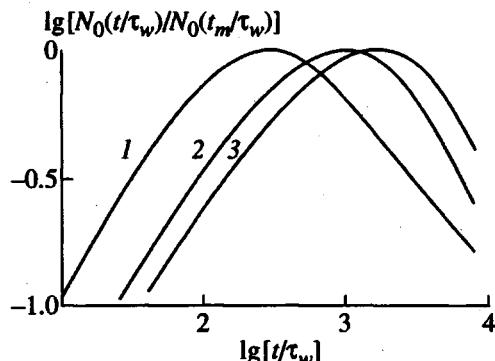
и соответствует "хвосту" функции распределения времен релаксации. Решение уравнения (7) в этом случае без учета дозовых эффектов, т.е. на стадии нарастания РЭ, имеет вид

$$N_0(t) \sim t^{1-n},$$

что в точности совпадает с соответствующей зависимостью в зонной модели переноса с многочленным захватом при условии  $1-n = \alpha$  ( $\alpha$  – дисперсионный параметр).

Обращают на себя внимание заниженные значения параметра  $\beta$ , получаемые из уравнения (16). Значения  $\beta$  для полимеров в области стеклообразного перехода находятся в интервале 0.4–0.6 и получены, согласно формуле (4), путем полного усреднения значений  $\tau$  от нуля до бесконечности [16]. Очевидно, что для ограниченного интервала времен или выделенной группы релаксаторов значение  $\beta$  может существенно отличаться от среднего в силу несимметричности вида функции  $G(\tau)$ .

Известно [9], что низкочастотной области спектра релаксации соответствует та часть флюктуаций плотности, которая образует кластеры. Рассасывание таких флюктуаций связано с кооперативными процессами локальной перестройки структуры. Поэтому можно предположить, что перенос зарядов по эстафетно-диффузионному механизму происходит от "стенки к стенке" внутри именно таких кластеров (например, кластеров  $p$ -дефектов в случае переноса дырок и  $n$ -дефектов в случае переноса электронов). При этом кинетика РЭ в области температур выше  $T_c$  определяется распределением времен жизни флюктуаций данного типа. С учетом этого дозовые эффекты, описываемые выше в первом приближении как мономолекулярный захват носителей радиационными дефектами, в первую очередь связаны с необратимым изменением низкочастотной части спектра релаксации полимера (на-



Кинетика РЭ при облучении полимера в высокозластическом состоянии.  $\beta = 0.2$ ,  $k = 0.005$  (1), 0.001 (2) и 0.0005 (3).

пример, с уменьшением размеров кластеров за счет радиационно-химических превращений).

Таким образом, основные особенности кинетики РЭ полимеров находят удовлетворительное объяснение в рамках эстафетно-диффузионной модели переноса зарядов, контролируемого процессами молекулярной релаксации. Наличие нескольких стадий нарастания радиационного тока [4], характер температурной зависимости РЭ [6], сильная зависимость РЭ от физической модификации полимера (в частности, от термической истории образца [3]), часто более сильная, чем зависимость от химической модификации [1, 2, 11], связаны с физическим состоянием аморфной фазы полимера и конкуренцией процессов переноса зарядов с участием молекулярных движений разного масштаба.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
3. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 39.
4. Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 118.
5. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 101.
6. Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1665.
7. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
8. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.

9. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
10. Williams G. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 5. P. 1041.
11. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник / Под ред. Милинчука В.К. М.: Энергоатомиздат, 1986.
12. Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 3. С. 187.
13. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 8/9. С. 54.
14. Тютнев А.П., Карпчин А.И., Боев С.Г., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 32.
15. Lindsey C.P., Patterson G.D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 7. P. 3348.
16. Williams G. // IEEE Trans. Elec. Ins. 1985. V. EI-20. № 5. P. 843.

## A Relay-Diffusion Model for the Transport of Charge Generated by Ionizing Radiation in Polymers

S. A. Khatipov

*Obninsk Department, State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry"  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia*

**Abstract**—The kinetic laws of electric conductivity in polymers under conditions of continuous radiation-induced charge generation in the bulk are considered. It is shown that the experimental results can be interpreted on the basis of a relay-diffusion model of charge transport, according to which the charge is transferred between the local centers by means of molecular motions. A significant increase of the electric conductivity in polymers in the vicinity of the glass transition temperature is explained by participation of cooperative molecular motions in the charge transfer, which are accompanied by local structural rearrangements and form the low-frequency region of the molecular relaxation spectrum.