

УДК 541.64:537.3

НЕЛАНЖЕВЕНОВСКАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ И ДОЗОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. А. П. Тютиев, В. С. Саенко, Е. Д. Пожидаев

Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12

Поступила в редакцию 25.02.98 г.

Принята в печать 27.07.98 г.

Проведен теоретический анализ особенностей радиационной электропроводности при непрерывном облучении и мощном импульсном воздействии в полимерах (ПТФЭ и ПЭНП) с неланжевеновским механизмом объемной рекомбинации. Показано, что доминирующим процессом рекомбинации в этом случае является рекомбинация в "парах встречи", имеющая место только в процессе облучения. При непрерывном облучении для времен, превышающих момент достижения максимума радиационной электропроводности, наблюдается переход на закон спада Γ^{-1} непосредственно в процессе облучения, что связывается с образованием радиационных ловушек (в основном, радикальных продуктов радиолиза).

Влияние дозы предварительного облучения сводится к снижению нестационарной радиационной электропроводности, регистрируемой в малосигнальном режиме измерения только при облучении. Кривая спада задержанной составляющей после прохождения импульса облучения практически не изменяется, и только при временах наблюдения ≥ 0.1 с возможно ускорение спада вследствие образования радиационных ловушек, созданных в результате предварительного облучения.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время установлено, что в ряде полимеров реализуются условия для подавления объемной рекомбинации носителей заряда, и оказывается возможным практически полный сбор генерированных облучением электрических зарядов [1]. Природа этого явления еще не установлена, хотя и выдвинуто несколько гипотез о его происхождении [2, 3]. К этой группе полимеров относятся ПТФЭ и ПЭНП, радиационная электропроводность которых хорошо изучена как при непрерывном, так и при импульсном облучении [1, 4]. До самого последнего времени ПТФЭ и ПЭНП при длительности воздействия меньше 0.1 с считались типичными представителями полимеров с геминальным механизмом радиационной электропроводности [4], но как выяснилось это не совсем так [1].

Весь комплекс свойств их радиационной электропроводности (линейность вольт-амперной характеристики, слабая чувствительность кривой

спада к дозе за импульс), служивший основанием для подобного отнесения, получил удовлетворительное объяснение с позиций неланжевеновской рекомбинации. Но для этого пришлось сделать допущение о том, что центры рекомбинации (в качестве которых выступают стабилизированные неосновные носители заряда, в ПТФЭ и ПЭНП – электроны) окружены некой "серой" сферой радиуса R , коэффициент прозрачности которой $S \ll 1.0$, так что только одна из многих попыток основных носителей заряда (в нашем случае дырок) заканчивается прохождением через барьер и рекомбинацией. В пределе ($S \rightarrow 0$) можно говорить о полном подавлении объемной рекомбинации [1]. В таком случае центры рекомбинации (кулоновские центры) становятся ловушками (назовем их псевдогеминальными) с очень интересным набором свойств. При $S \neq 0$ эффективный коэффициент рекомбинации k_p оказывается много меньшим его ланжевеновского значения $k_{pl} k_p = k_{pl} S \ll k_{pl}$. Теоретический анализ показал, что ланжевеновская рекомбинация носителей заряда эффективно маскирует такие нелинейные эффекты, как заполнение ловушек и дозовые эффекты [4, 5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-3343а).

Неланжевеновская рекомбинация значительно усиливает роль этих сопутствующих факторов. Данная работа посвящена детальному рассмотрению дозовых эффектов в радиационной электропроводности ПТФЭ и ПЭНП.

МОДЕЛЬ

Сам по себе факт подавления начальной (трековой) и объемной рекомбинации не затрагивает физических основ полумпирической модели Роза–Фаулера–Вайсберга (РФВ), которая, как и раньше, будет положена в основу интерпретации экспериментальных данных по радиационной электропроводности полимеров. Система уравнений РФВ хорошо известна [1, 4, 5] и поэтому здесь не приводится.

Анализ малосигнального режима облучения исходного полимера вообще не зависит от механизма объемной рекомбинации. Скорость объемной генерации дырок g_0 ($\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$) может рассчитываться по радиационно-химическому выходу ионизации $G_i \approx 3.0$ на 100 эВ поглощенной энергии: $g_0 = 1.8 \times 10^{20} R_0$ (ПЭНП) и $4.0 \times 10^{20} R_0$ (ПТФЭ), где R_0 – мощность поглощенной дозы (Гр/с); плотность ПТФЭ принята равной 2.2 г/см³. Значение дисперсионного параметра $\alpha \sim 0.5$ в обоих полимерах. Частотный фактор v_0 может также считаться практически одинаковым ($\sim 3.0 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ при 300 К). Сдвиг дырок за время жизни t_0 в зоне переноса в единичном электрическом поле $\mu_0 t_0$ – (μ_0 – подвижность дырок в зоне переноса [6]) составляет $\sim 0.2 \times 10^{-15}$ (ПТФЭ) и $0.4 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{В}$ (ПЭНП). Приведенные выше значения являются типичными для этих полимеров, хотя они могут изменяться для различных марок в несколько раз.

НЕПРЕРЫВНОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

Основной результат анализа модели РФВ состоит в том, что кривая переходного процесса радиационной электропроводности $\gamma_p(t)$ проходит через максимум γ_{pm} в момент времени t_m , причем

$$\gamma_{pm} t_m = D(\alpha) \frac{\mu_0 e}{k_p} = D(\alpha) \epsilon_m \epsilon_0 \quad (1)$$

Здесь $D(\alpha)$ – коэффициент порядка единицы, табулированный в работе [7]; ϵ_m – безразмерный параметр, характеризующий “неланжевеновость” процесса рекомбинации; e – заряд электрона; ϵ_0 – электрическая постоянная ($\sim 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$). Для $\alpha = 0.5$ $D(\alpha) \approx 0.827$. Можно показать, что $\frac{k_{pl}}{k_p} = \frac{\epsilon_m}{\epsilon} = S^{-1}$, где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость полимера.

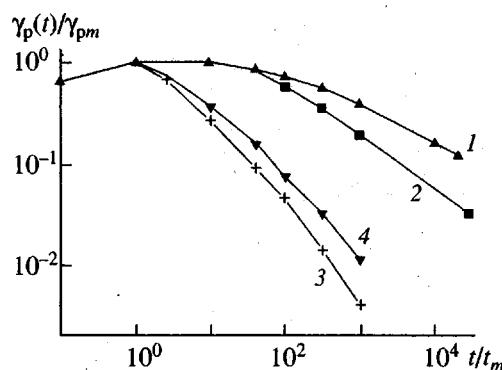


Рис. 1. Кривые переходного тока в полимерах при непрерывном облучении (по данным работ [8, 9]):

1 – ПС, $R_0 = 340 \text{ Гр/с}$, $\gamma_{pm} = 3.5 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $t_m = 0.12 \text{ с}$;
 2 – ПЭТФ, $R_0 = 70 \text{ Гр/с}$, $\gamma_{pm} = 7.3 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $t_m = 0.25 \text{ с}$;
 3 – ПТФЭ, $R_0 = 200 \text{ Гр/с}$, $\gamma_{pm} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $t_m = 44.0 \text{ с}$;
 4 – ПЭНП, $R_0 = 170 \text{ Гр/с}$, $\gamma_{pm} = 2.2 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $t_m = 18 \text{ с}$. Во всех случаях $E_0 = 10^7 \text{ В/м}$. Суммарная доза облучения за время эксперимента составила 8.5×10^5 (1), 3.5×10^5 (2), 8.8×10^6 (3) и 3.1×10^6 (4).

Необходимое и достаточное условие наблюдения γ_{pm} (т.е. максимума) состоит в одновременном выполнении двух неравенств: $\alpha < 1.0$ и $\gamma = k_3/k_p < 1.0$ (здесь k_3 – константа скорости захвата дырок ловушками). Второе из этих неравенств может быть нарушено для неланжевеновской рекомбинации. Действительно, при диффузионном механизме движения дырок в этих полимерах согласно формулам Дебая $k_{pl} = 4\pi D_0 r_c$ и $k_3 = 4\pi D_0 r_l$ их отношение $\gamma = \frac{k_3}{k_{pl}} \ll 1.0$ при 300 К (здесь $D_0 = \frac{kT}{e} \mu_0$, r_c – радиус Онзагера $\sim 26.0 \text{ нм}$ при комнатной температуре и r_l – радиус ловушки 0.2–0.3 нм). Можно принять, что $\gamma = 0.01$. Тогда достаточно, чтобы ϵ_m оказалось больше 100ϵ , как одно из условий реализации максимума будет нарушено.

Эксперимент показывает, что максимум на кривой $\gamma_p(t)$ явно выражен для обоих полимеров (рис. 1). Для сравнения на рисунке приведены также данные для ПС и ПЭТФ. В этих полимерах применение теории Онзагера и механизма объемной рекомбинации Ланжевена не вызывает никакого сомнения [1, 3, 4, 8]. К сожалению, данные по радиационной электропроводности поливинилкарбазола (наиболее типичный полимер со свободно-зарядовым механизмом радиационной электропроводности [1, 3]) при непрерывном облучении в настоящее время отсутствуют.

Характерные значения основных параметров радиационной электропроводности ряда полимеров ($T = 300$ К, μ_0 принято равным 10^{-5} м²/(В с))

Полимер	α	$v_0, \text{с}^{-1}$	$\mu_0\tau_0 \times 10^{15}, \text{м}^2/\text{В}$	ϵ	$k_{\text{пл}} \times 10^{14}, \text{м}^3/\text{с}$	ϵ_m	$k_p \times 10^{15}, \text{м}^3/\text{с}$	$k_3 \times 10^{16}, \text{м}^3/\text{с}$	γ	$k_{3p}f \times 10^{16}, \text{м}^3/\text{с}^*$	
										(7)	(8)
ПТФЭ	0.5	3×10^4	0.2	2.2	8.2	1000	0.18	8.2	4.5	1.8	0.6
ПЭНП	0.5	3×10^4	0.4	2.2	8.2	170	1.1	8.2	0.74	11	1.3
ПС	0.2	5×10^7	1.0	2.6	6.9	2.6	69	6.9	0.01	—	—
ПЭТФ	0.05	3×10^8	8.0	3.1	5.8	3.1	58	5.8	0.01	—	—
ПВК**	0.5	10^7	2.0	3.0	6.0	3.0	60	6.0	0.01	—	—

* Пропуск связан с отсутствием соответствующих данных, поскольку во всем исследованном временном интервале наблюдаемые эффекты объясняются ланжевеновским механизмом рекомбинации.

** Поливинилкарбазол.

Параметры модели РФВ, используемые в расчете, приведены в таблице. Определенную трудность при параметризации модели представляет величина μ_0 . Обычно ее принимают равной 10^{-6} м²/(В с), но в свете последних теоретических исследований [6], по всей видимости, правильнее использовать более высокое значение 10^{-5} м²/(В с). Эта величина и принята в настоящей работе в ПТФЭ и ПЭНП.

При проведении расчетов положим $k_p = \frac{k_{\text{пл}}\epsilon}{\epsilon_m}$ и $\epsilon = 2.2$ (таблица).

Для объяснения появления максимума на зависимости $\gamma_p(t)$ в ПТФЭ и по всей видимости в ПЭНП следует учесть дозовые эффекты [1, 4, 10], связанные с образованием в облученных полимерах нейтральных продуктов радиолиза радикальной и молекулярной природы. Для простоты анализа положим $k_p = 0$. Обозначим объемную скорость генерации радиационных ловушек $g_{\text{л}} = fg_0$, где $f = G_p/G_i$ – отношение радиационно-химических выходов радикалов и зарядов. Считаем, что в интервале доз $\leq 10^5$ Гр накопление радикалов (и радиационных ловушек) происходит линейно во времени [11]. Заполнением радиационных ловушек пренебрегаем и считаем их глубокими [1, 4].

Уравнение баланса для полной концентрации дырок $N(t)$ принимает следующий вид:

$$\frac{dN(t)}{dt} = g_0 - fk_{3p}g_0tN_0(t), \quad (2)$$

где k_{3p} – константа скорости захвата подвижных дырок на радиационные ловушки, а $N_0(t)$ – концентрация дырок в зоне переноса. В исходной си-

стеме уравнений РФВ второй член справа имеет вид $k_pN(t)N_0(t)$.

Для решения модифицированной системы применим метод, предложенный в работе [12]. Асимптотическое решение (2) при $t \gg t_m$, когда $\frac{dN(t)}{dt} \ll g_0$, можно представить как

$$N_0(t) = \frac{1}{fk_{3p}t} \quad (3)$$

Момент времени t_m определяется из пересечения двух асимптотических решений – только что найденного и хорошо известного для $t \ll t_m$ [12]:

$$N_0(t) = g_0\tau_0 \frac{(v_0t)^{\alpha}}{\Gamma^2(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)}, \quad (4)$$

$\Gamma(x)$ – гамма-функция. Итак

$$t_m = C(\alpha)v_0^{-1} \left[\frac{v_0}{fk_{3p}g_0\tau_0} \right]^{\Delta} \quad (5)$$

Здесь $C(\alpha)$ – некоторая константа, а $\Delta = \frac{1}{1+\alpha}$.

Подставляя найденное значение t_m в формулу (4) найдем N_{0m}

$$N_{0m} = \frac{v_0}{C(\alpha)fk_{3p}} \left(\frac{fk_{3p}g_0\tau_0}{v_0} \right)^{\Delta} \quad (6)$$

Отсюда

$$\gamma_{pm}t_m = \frac{\mu_0e}{fk_{3p}} \quad (7)$$

В области больших времен ($t \gg t_m$)

$$\gamma_p(t) \approx \frac{\mu_0 e}{f k_{3p} t} \quad (8)$$

Каждая из формул (7) и (8) дает возможность определить величину $f k_{3p}$. Различные значения $f k_{3p}$ при двух способах его определения настораживают. Дело в том, что подобного расхождения следовало бы ожидать, если бы за образование максимума (или достижение рекомбинационного равновесия) был бы ответствен дополнительный механизм. Тогда более низкие значения $f k_{3p}$, определенные из кривой $\gamma_p(t)$ при $t \gg t_m$ (формула (8)) и обусловленные образованием радиационных ловушек, должны быть отнесены к ним, а величина $f k_{3p}$, следующая из выражения (7), – к дополнительному процессу. Для его понимания следует расширить круг анализируемых экспериментальных явлений и обратиться к импульсным измерениям, т.е. к нестационарной радиационной электропроводности.

ДОЗОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕСТАЦИОНАРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Основной результат изучения нестационарной радиационной электропроводности ПЭНП при мощном импульсном облучении (доза за импульс $D_i \geq 10^3$ Гр) сводится к следующему наблюдению (рис. 2). Приведенная к единице мощности поглощенной дозы нестационарная радиационная электропроводность, измеренная в конце мощного импульса радиации (0.3 мс [13] или 10 мс [14]) снижается в несколько раз по сравнению с малосигнальным режимом облучения, а амплитуда задержанной компоненты еще больше (соответственно в 3 и 13 раз). Однако спад проводимости после окончания импульса по-прежнему описывается законом $t^{1+\alpha}$, характерным для исходного полимера, а ожидаемого перехода на кинетику t^{-1} (рекомбинация) или $t^{-1.5}$ (мономолекулярный захват на радиационные ловушки) [4] так и не наблюдается. Создается впечатление, что в данном случае мы имеем дело со специфическим механизмом рекомбинации, действующим только в процессе облучения при больших дозах за импульс. Его можно представить как чисто случайный процесс прямого попадания зарядов того или иного знака в пределы серой сферы, охватывающей заряды противоположного знака, образовавшиеся в полимере за время облучения. Предельное состояние, при котором вероятность рекомбинации вновь генерируемых электрон-дырочных пар равна единице, соответствует средней концентрации заряженных частиц порядка $(2R)^{-3} \sim 2 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ (для вообра-

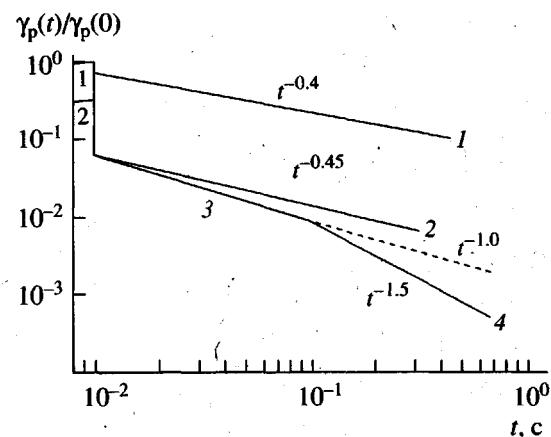


Рис. 2. Кривые переходного тока при облучении ПЭНП импульсами электронов длительностью 10 мс. Мощность дозы 1.3×10^4 (1) и 1.3×10^6 Гр/с (2). Единица по оси ординат $\gamma_p(0) = 3.0 \times 10^{-14}$ / (Гр м) соответствует отклику полимера в малосигнальном режиме облучения. Напряженность электрического поля 5×10^7 В/м. Кривые 3 и 4 – прогнозируемый отклик.

жаемой кубической решетки с параметром $2R$). Для мощности дозы 200 Гр/с время достижения этого состояния составит ~ 25 с (что сравнимо с t_m при непрерывном облучении). Доза за импульс 10^4 Гр в ПТФЭ приведет к генерации $4 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ зарядов, что вполне достаточно для проявления ожидаемого эффекта.

Этот же тип рекомбинации в “парах встречи” (по терминологии работы [8]) проявляется и при изучении дозовых эффектов в нестационарной радиационной электропроводности рассматриваемых полимеров. Напомним, что речь идет о влиянии дозы предварительного облучения на отклик полимера при его импульсном облучении в малосигнальном приближении (доза за импульс не более 10 Гр). На рис. 3 представлены результаты типичного эксперимента. Опять, как и в случае мощного импульсного облучения, снижение γ_p (мощность зондирующего импульса одна и та же) касается только абсолютной величины сигнала (как общего, так и задержанной составляющей в конце импульса излучения), но не закона спада. Он сохраняет свой первоначальный вид $t^{-0.5}$, а ожидаемого перехода на зависимость $t^{-1.5}$ так и не происходит [15]. Близкие результаты получены и для ПТФЭ.

Возможная интерпретация этих экспериментов состоит в следующем.

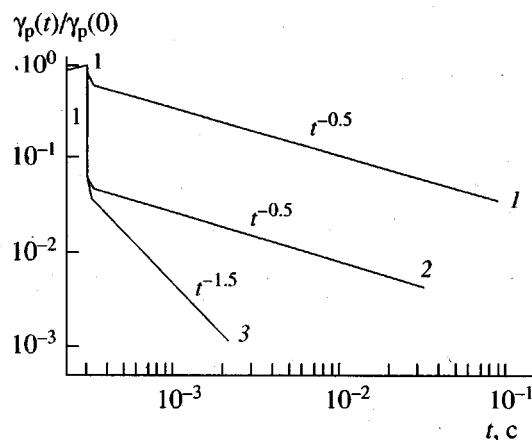


Рис. 3. Форма отклика ПЭНП при воздействии импульса облучения длительностью 0.3 мс с мощностью дозы 1.4×10^4 Гр/с (доза в импульсе 4.2 Гр) при температуре 358 К [15]: 1 – исходный образец; 2 – образец, предварительно облученный дозой 10^7 Гр при той же температуре. Значения переходного тока в конце импульса облучения совмещены. Кривая 3 – прогнозируемый отклик.

Предварительное облучение создает решетку центров рекомбинации, на которой и происходит быстрая рекомбинация в “парах встречи” свободных дырок, генерируемых зондирующими импульсом, но только в процессе облучения. После окончания импульса объемная рекомбинация уже не происходит (предполагается, что $k_p \approx 0$), и единственным каналом выведения дырок из процесса переноса электрического тока является захват их на глубокие ловушки.

В таком случае мы имеем дело со спадом тока после окончания облучения в полимере с дисперсионным режимом транспорта при мономолекулярном захвате:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{N_0(t)}{\tau_3}, \quad (9)$$

где $\tau_3 = \text{const}$. Необходимо связать время перехода от кинетики спада $t^{1+\alpha}$ к $t^{1-\alpha}$ [16–18] с параметром τ_3 . Очевидно, что $\tau_3 = (1.8 \times 10^{20} f k_{3p} \rho D)^{-1}$, где ρ – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), а D – доза (Гр). Значение параметра $f k_{3p}$ принято равным $6.0 \times 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$. Например, для дозы 10^4 Гр, приводящей к двукратному снижению суммарной нестационарной радиационной электропроводности ПТФЭ в конце импульса облучения, τ_3 составит 4.2 нс. Установление закона спада $t^{1-\alpha}$ должно наблюдаться при некотором времени t^* ($\gg t_0$), определяемому из усло-

вия $\tau_0(v_0 t^*)^\alpha \approx \tau_3$ [18, 19]. Отсюда находим $t^* \sim 1.5$ с. Это значение действительно много больше длительности импульса и поэтому не было зарегистрировано.

Проверим теперь правильность нашего подхода на примере ПВК и ПС ($\alpha = 0.5$ и 0.2), полимеров со свободно-зарядовым механизмом нестационарной радиационной электропроводности. В их радиационной электропроводности при длительности импульса 0.3 мс полностью доминирует задержанная составляющая, а $v_0 \geq 10^7 \text{ с}^{-1}$ (таблица).

При введении в ПВК нитроксильного радикала в количестве 0.3 мол. % ($\sim 1.1 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$) его нестационарная радиационная электропроводность при $t_0 = 0.3$ мс уменьшается в ~ 2 раза [20]. Теоретический анализ показывает, что двукратное снижение нестационарной радиационной электропроводности в конце импульса облучения длительностью t_0 достигается при $t^* \sim t_0$ ($\alpha = 0.5$) [17]. Отсюда при $t_0 = 0.3$ мс, $\mu_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В с})$ и $\tau_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ с}$ найдем $\tau_3 \approx 0.8 \times 10^{-8} \text{ с}$. Поскольку $\tau_3 = (k_{3p} N_n)^{-1}$, величина $k_{3p} = 1.1 \times 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$. Столь малые значения k_{3p} нитроксильного радикала в ПВК могут быть связаны с низким потенциалом ионизации этого полимера. Рассмотрим теперь данные для ПС (его потенциал ионизации на несколько электрон-вольт выше) [4]. Тот же самый эффект достигается на этот раз при концентрации акцептора (ферроцена) 4×10^{-4} моль/л ($2.4 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$). Применяя использованную выше процедуру для оценки τ_3 ($\alpha = 0.2$), найдем, что $\tau_3 = 5.5 \times 10^{-10} \text{ с}$ и $k_{3p} \approx 7.5 \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$. В этих полимерах тот же самый эффект достигается при дозе $\sim 3 \times 10^4$ Гр. Но выход радиационных или молекулярных (но акцептирующих дырки) продуктов радиолиза в ПС чрезвычайно низок (≤ 0.2 на 100 эВ поглощенной энергии при 77 К [11]), и дозовый эффект целиком и полностью объясняется присутствием зарядов ($k_{pl} \geq 10 k_{3p}$).

ОБСУЖДЕНИЕ

Основной критерий неланжевеновского механизма объемной рекомбинации носителей заряда состоит в выполнении неравенства $\epsilon_m \gg \epsilon$, которое автоматически означает, что $k_p \ll k_{pl}$. Однако определение k_p представляет далеко не простую задачу. В действительности, формирование максимума на кривой переходного тока при непрерывном облучении происходит при участии трех процессов (рекомбинация в “парах встречи”, объемная неланжевеновская рекомбинация и захват подвижных носителей заряда радиационными ловушками, генерируемыми в процессе облучения). Выделение роли каждого из них связано с дополнительными сложностями.

нительными экспериментальными исследованиями. В частности, для исключения рекомбинации в "парах встречи" следует ограничиться изучением кривой спада радиационной электропроводности после окончания импульсного облучения. В этом случае мы имеем дело с конкуренцией только двух процессов – собственно неланжевеновской рекомбинации и захвата на радиационные ловушки, что значительно облегчает задачу установления их относительного вклада в суммарный эффект. К сожалению, по результатам опубликованных работ это сделать в настоящий момент не представляется возможным.

Влияние радиационных ловушек на радиационную электропроводность полимеров как при импульсном, так и непрерывном облучении исследовано методами численного счета [1, 4, 17, 18], но для случая ланжевеновской рекомбинации. При этом всегда $k_p \gg k_3$, и дозовые эффекты химической природы теряются на фоне физического аспекта дозового воздействия. Причины подавления ланжевеновского механизма рекомбинации до сих пор полностью не установлены [1–3]. Но известно, что при повышении температуры этот запрет на рекомбинацию снимается по крайней мере в ПТФЭ и ПЭНП (но не ПП!) [1]. Проведенный нами анализ показывает, что в условиях запрета на рекомбинацию резко возрастает роль продуктов радиолиза радикальной и молекулярной природы. Впервые этот эффект обнаружен в работах Яковлева и Франкевича еще в 1963 г. при исследовании радиационной и фотостимулированной электропроводности замороженного гептана при 77 К, хотя роль физического аспекта радиолиза не выяснена до конца [22].

Хатипов предлагает объяснить образование максимума на кривой переходного тока в ПТФЭ за счет генерации радиационных ловушек [10]. Он вводит функцию релаксации типа дробной экспоненты и с ее помощью пытается описать радиационную электропроводность. Простая физическая картина, практически адекватная (на математическом языке) принятой в работе [10], состоит в следующем. Излучение образуют носители заряда $N_0(t)$ с объемной скоростью генерации $g_0 = R_0 q_0$ (в обозначениях статьи [10]) в проводящем состоянии с подвижностью μ_0 . Однако вероятность пребывания генерированного носителя заряда в проводящем состоянии уменьшается со временем

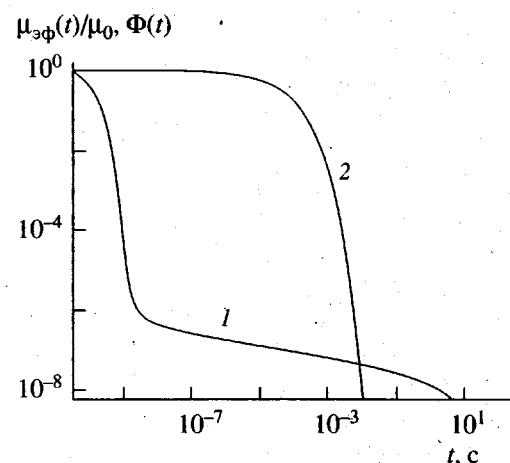


Рис. 4. Графики функций $\mu_{\text{эфф}}(t)/\mu_0$ (1) и $\Phi(t)$ (2).

по закону $\Phi(t)$. Тогда при непрерывном облучении

$$N_0(t) = g_0 \int_0^t \Phi(t-t') dt' \quad (10)$$

После интегрирования получаем $N_0(t) = \frac{g_0 \tau_w}{\beta} \gamma \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{t}{\tau_w} \right)^\beta \right]$, а стационарное значение $\tilde{N}_0(t) = g_0 \tau_w \Gamma(1 + \beta^{-1})$ в точности совпадает с формулой (12) из работы [10]. Здесь $\gamma(a, x)$ – неполная гамма-функция.

Введение мономолекулярного захвата, к сожалению, не приводит к образованию максимума $N_0(t)$. Действительно, теперь вместо соотношения (10) получим

$$N_0(t) = g_0 \int_0^t \Phi(t-t') \exp \left[-\left(\frac{t-t'}{\tau_3} \right) \right] dt' \quad (11)$$

Эта функция не имеет максимума, поскольку ее производная, равная подынтегральному выражению, всегда больше нуля. В общем случае стационарное решение уравнения (11) существует в квадратурах, но очень громоздко. Для $\beta = 0.5$ оно относительно упрощается

$$\tilde{N}_0 = g_0 \tau_3 [1 - \sqrt{\pi} a \exp(a^2) \operatorname{erfc}(a)], \quad (12)$$

где $\operatorname{erfc}(x)$ – дополнительная функция ошибок, и $a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau_3}{\tau_w}}$.

Полученный же в работе [10] результат (т.е. формирование максимума) является прямым следствием предписанного характера уравнения (14) из работы [10], которое никак не следует из логики решаемой задачи и является ошибочным. Аналогично из соотношения (10) той же работы следует, что при $t \ll \tau_w$, $N_0(t) \propto t^{1+\beta}$ ($\beta > 0$), что не соответствует действительности. Исправленное нами уравнение (11) дает $N_0(t) \propto t$ в тех же условиях, как это и должно быть. Все отмеченные ошибки в работе [10] обусловлены тем, что в ней игнорируется запаздывающий характер релаксационного процесса, требующий для своего корректного описания запаздывающего ядра типа $K(t - t')$, где $K(t)$ – некоторая убывающая функция.

Отметим, что формально релаксационную функцию $\Phi(t)$ можно отождествить с $\hat{\mu}_{\text{эф}}(t) = \frac{\mu_{\text{эф}}(t)}{\mu_0}$, где $\mu_{\text{эф}}(t)$ – эффективная подвижность носителей заряда в модели РФВ [1, 4]. В подобном подходе τ_w следует связывать с обратным частотным фактором v_0^{-1} , а β – с дисперсионным параметром α . На рис. 4 представлены графики функций $\Phi(t)$ и $\hat{\mu}_{\text{эф}}(t)$ для $v_0 = 3 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $\alpha = 0.5$ (т.е. $\tau_w \approx 3.3 \times 10^{-5} \text{ с}$ и $\beta = 0.5$). При расчете $\hat{\mu}_{\text{эф}}(t)$ значение τ_0 принято равным $4 \times 10^{-11} \text{ с}$ (данные для ПЭНП в таблице). Видно, что временной ход кривых совершенно различен.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность Д.Н. Садовничему за обсуждение работы и проведение необходимых численных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 1. С. 5.
2. Архипов В.И., Тютнев А.П., Никитенко В.Р. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 3. С. 100.
3. Adriaenssens G.J., Arkhipov V.I. // Solid State Commun. 1997. V. 103. № 9. P. 541.
4. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
5. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 2. С. 85.
6. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 876.
7. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 2. С. 115.
8. Тютнев А.П., Карпичин А.И., Боев С.Г., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 32.
9. Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 3. С. 39.
10. Хатипов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1384.
11. Милинчук В.К., Клинишонк Э.Р., Пиежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
12. Arkhipov V.I., Popova Ju.A., Rudenko A.I. // Phil. Mag. B. 1983. V. 48. № 5. P. 401.
13. Тютнев А.П., Саенко В.С., Абрамов В.Н., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 13. № 4. С. 314.
14. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Флоридов А.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 3. С. 109.
15. Дунаев А.Ф., Саенко В.С., Тютнев А.П., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 295.
16. Tiedje T., Rose A. // Solid State Commun. 1981. V. 37. № 1. P. 49.
17. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Karpechin A.I., Mingaleev G.S., Arkhipov V.I., Rudenko A.I., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 91. № 2. P. 715.
18. Mingaleev G.S., Tyutnev A.P., Gerasimov B.P., Kulchitskaya I.A. // Phys. Status Solidi A. 1986. V. 93. № 1. P. 251.
19. Arkhipov V.I., Adriaenssens G.J. // Phil. Mag. B. 1997. V. 76. № 11. P. 11.
20. Tyutnev A.P., Dubenskov P.I., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 1984. V. 84. № 2. P. 585.
21. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Abramov V.N., Sichkar V.P., Karpechin A.I., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 1985. V. 89. № 1. P. 311.
22. Яковлев Б.С., Франкевич Е.Л. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 6. С. 1327.

Non-Langevin Recombination and Dose Effects in the Radiation-Induced Conductivity of Polymers

A. P. Tyutnev, V. S. Saenko, and E. D. Pozhidaev

*Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,
Trehsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia*

Abstract—The features of radiation-induced conductivity under both continuous irradiation and strong pulse action is analyzed theoretically for polymers (PTFE and LDPE) exhibiting a non-Langevin mechanism of the bulk recombination. Recombination in the “encounter pairs” occurring only during the exposure is demonstrated to be the dominant recombination process in this case. After the maximum conductivity for continuous exposure has been reached, the transition to the decay law t^{-1} is observed immediately in the course of exposure, what is connected to the formation of radiation-induced traps (mainly the radical products of radiolysis). The effect of preliminary irradiation consists in a decrease in the nonstationary radiation-induced conductivity measured in the small-signal mode only during the exposure. The decay of the delayed component upon termination of the radiation pulse is almost unaffected; only at the observation times ≥ 0.1 s the decay can be accelerated due to the appearance of radiation traps generated by preliminary irradiation.