

УДК 541(64+15):537.31

РЕЛАКСАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

© 2000 г. С. А. Хатипов, Ю. Р. Жутаева

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 20.07.99 г.

Принята в печать 14.09.99 г.

Предложена релаксационная модель радиационно-индущированной электропроводности полимеров, согласно которой перенос генерируемых зарядов из одного локализованного состояния в другое осуществляется с участием молекулярных движений. Проведен анализ численных решений соответствующих кинетических уравнений для различных функций распределения времен молекулярной релаксации $Q(t)$ и констант скоростей передачи заряда между t - и t' -релаксаторами $\Omega(t, t')$. Модель позволяет получить степенную зависимость стационарных значений радиационно-индущируемой электропроводности от мощности дозы с показателем в интервале 0.5–1.0, согласующуюся с экспериментальными данными. Появление необратимых переходных токов в области больших мощностей дозы интерпретируется изменением параметров молекулярной релаксации за счет радиационно-химических процессов. Модель может быть использована для описания радиационно-индущируемой электропроводности неполярных и слабополярных полимеров в условиях кинетической расторможенности сегментальных движений вблизи стеклообразного перехода.

Важная роль релаксационных свойств полимера в переносе зарядов известна давно. Надежно установлена релаксационная природа таких явлений как РТЛ и термостимулированная проводимость [1–4]. Ряд данных по влиянию температуры на стационарную радиационную электропроводность (РЭ) полимеров при непрерывном γ -облучении объясняли разрушением ловушек при “размораживании” молекулярных движений [4]. Представления о том, что перенос зарядов определяется молекулярными движениями, привлекали для интерпретации данных по нестационарной радиационно-индущируемой электропроводности ПММА и ПВХ [5].

В последнее время получены новые экспериментальные данные [6–8], свидетельствующие о “разгорании” РЭ полимеров вблизи стеклообразного перехода. При этом вид временных зависимостей РЭ в этой области температур на стадии как нарастания, так и спада, необратимо изменяется в зависимости от дозы предварительного облучения. Сделан вывод о том, что характеристики транспорта зарядов тесно связаны с молекулярной подвижностью и ее изменениями за счет радиационно-химических процессов [9, 10].

Особенностью временной зависимости РЭ ряда полимеров в условиях непрерывного облучения является наличие как минимум двух “медленных” стадий нарастания тока. Максимальные значения радиационного тока на каждой из этих стадий по-разному зависят от условий облучения (температуры, мощности дозы, напряженности поля). Это не согласуется с предсказываемым в модели многократного захвата степенным законом нарастания тока типа t^α .

В работе [11] предпринята попытка учесть молекулярные движения в рамках квазизонной модели многократного захвата. Предположено, что аномально низкие значения предэкспоненциального множителя в выражении для констант скоростей термического выброса зарядов из ловушек, полученные по данным импульсной РЭ, обусловлены участием в этом процессе молекулярных движений. Такой результат не может быть использован для объяснения данных, полученных при непрерывном облучении, поскольку не ясна сама природа сложной зависимости радиационного тока от времени облучения и не очевидна применимость формализма модели многократного захвата к ее описанию. Интерпретация

переходного процесса, наблюдаемого при непрерывном облучении, на основе геминального механизма РЭ и неланжевеновской рекомбинации, предложенная в работах [12, 13] (в ПП даже при температуре плавления кристаллитов), не имеет экспериментальных подтверждений и дана без учета влияния молекулярных движений на транспорт зарядов и необратимых дозовых эффектов.

Развитие концепций и возможных механизмов влияния молекулярных движений на характеристики транспорта зарядов в полимерах, а также описание закономерностей временных зависимостей РЭ остаются актуальной задачей. Представляло интерес рассмотреть закономерности РЭ в рамках модели, в которой перенос зарядов целиком определяется молекулярными движениями. Параметры молекулярной релаксации позволяют связать характеристики транспорта зарядов с морфологией полимера, поскольку и структура, и ее изменения (в том числе за счет поглощенной дозы облучения) связаны со спектром молекулярной релаксации. Такой подход прежде всего оправдан при рассмотрении РЭ неполярных и слабополярных полимеров (например, ПЭ, ПП, ПТФЭ, фторированный этиленпропилен), в которых отсутствуют донорно-акцепторные группы, способные к образованию кластеров прыжковой проводимости. В этих же полимерах обнаружены перечисленные выше особенности поведения РЭ.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ РЕЛАКСАЦИОННОЙ МОДЕЛИ ТРАНСПОРТА ЗАРЯДОВ

На качественном уровне предположение о ключевой роли молекулярных движений в транспорте зарядов означает, что элементарному акту передачи заряда из одного локализованного состояния (или ловушки) в другое предшествует стадия их сближения на достаточно малое расстояние за счет молекулярных движений. Такие представления использованы, например, при интерпретации РГЛ полимеров [1–4].

Для полимеров характерно наличие широкого набора молекулярных движений, отличающихся по масштабу и (или) частоте движений. К числу основных обычно относят четыре типа молекулярных движений или релаксационных переходов: α , β , γ и δ (в порядке убывания характерного масштаба или энергии активации) [14]. Последние два представляют собой движения на уровне одного или нескольких звеньев основной цепи (или боковых групп), первые два соответствуют сегментальным движениям, причем β -переход определяется движениями на уровне одного стати-

тического (куновского) сегмента, тогда как α -переход – кооперативными движениями, включающими несколько куновских сегментов [14].

Любой из перечисленных типов движений может являться стадией, определяющей перенос заряда. Так, в работе [11] высказано предположение, что прыжковый перенос заряда в поливинилкарбазоле лимитируется вращением карбазольной группы. Однако хорошо известно [14, 15], что в полимерах только для α -релаксации характерно наличие широкого спектра частот (или времен релаксации). Движения даже на уровне куновского сегмента (β -релаксация) имеют одно время релаксации. Транспорт зарядов посредством переходов с одним характерным временем (по сути, с постоянной скоростью) будет гауссовским.

Вместе с тем, согласно данным работы [7], дисперсионные времяпролетные кривые в интервале времен $1\text{--}10^3$ с и “разгорание” РЭ в таких полимерах как ПС, ПЭ, ПБ, наблюдали именно вблизи стеклообразного перехода, т.е. в области α -релаксации, где реализуется довольно высокая частота движений сегментов (β -релаксация) и разморожена кооперативная релаксация с широким набором характерных времен. Резкий излом (увеличение энергии активации) на кривых арениусовских зависимостей РЭ вблизи стеклообразного перехода наблюдали также для ПП, ПТФЭ, ПММА, фторированный этиленпропилен [7, 8].

Возникает вопрос о возможности реализации дисперсионного транспорта зарядов при условии, что перенос определяется молекулярными движениями, распределенными по частоте. Ответ на этот вопрос можно дать только после анализа соответствующих кинетических уравнений. Прежде чем сформулировать математическую часть задачи, рассмотрим качественную картину протекающих при этом процессов.

Природа лимитирующей стадии переноса определяется величиной и соотношением констант скоростей сближения реагентов и элементарного акта передачи. Так, если активационной (туннельной) передаче заряда предшествует сближение ловушек за счет процессов β -релаксации и $\text{гомо-транс-изомерии}$, лимитирующая стадия определяется соотношением трех характерных времен: β -, γ -релаксации и элементарного акта. Если самой медленной стадией является элементарный акт передачи заряда между локализованными состояниями, то для описания кинетики транспорта зарядов может быть использован формализм прыжковой модели (разумеется, при условии соответствующей нормировки параметров). Реализация дисперсионного режима транспорта при

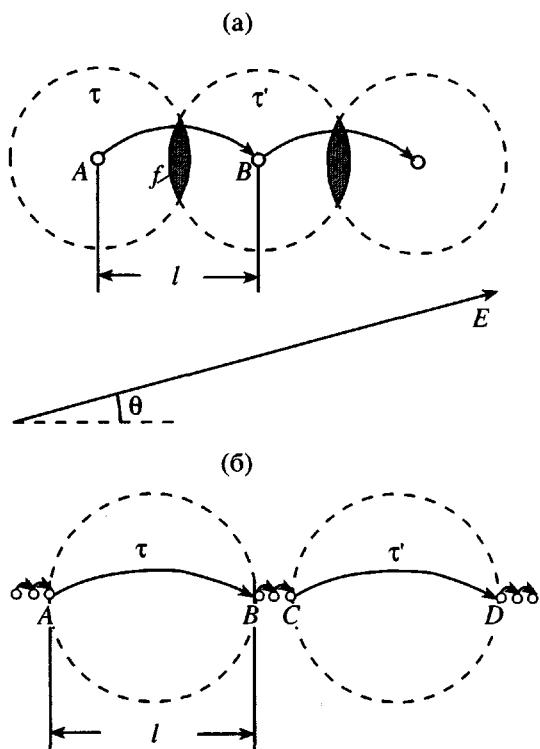


Рис. 1. Схема релаксационного механизма переноса заряда в полимерах. а – переходы между ближайшими ловушками, “прикрепленными” к кинетическим единицам с пересекающимися диффузионными сферами и с временами релаксации τ и τ' ; б – переходы между удаленными ловушками, “прикрепленными” к кинетическим единицам с непересекающимися диффузионными сферами и с временами релаксации τ и τ' . θ – угол между направлениями переноса и приложенного электрического поля, l – расстояние переноса.

этом будет обусловлена энергетическим (и/или пространственным) распределением транспортных центров [16]. В другом крайнем случае, когда лимитирующая стадия переноса – процесс сближения ловушек за счет распределенных по частоте молекулярных движений, этот формализм не применим. Проанализированы две модели передачи заряда с участием молекулярных движений.

В первой рассматривается система релаксаторов, обладающих разными временами релаксации, с “прикрепленными” к ним ловушками и полагается, что диффузионные сферы, “ометываемые” релаксаторами (и ловушками) за счет поворотно-вращательной изомерии, перекрываются (рис. 1а). Передача заряда с занятой ловушкой A на свободную B происходит в области пересечения f и лимитируется частотой их встреч (столкновений). Ясно, что вероятность такой передачи в общем случае зависит от величины энергетического барьера, разделяющего ловушку, и времени совме-

стного пребывания ловушек в области f , связанного в свою очередь с временами релаксации. Однако эту вероятность можно считать постоянной величиной $P_0 = \text{const}$, если время передачи много меньше времени сближения ловушек. Тогда константа скорости перехода заряда с τ -сегмента на τ' -сегмент определится выражением $\Omega(\tau, \tau') = P_0\omega(\tau, \tau')$, где $\omega(\tau, \tau')$ – частота встреч ловушек. Очевидно, что функция частот столкновений $\omega(\tau, \tau')$ должна быть симметрична относительно τ и τ' , т. е. $\omega(\tau, \tau') = \omega(\tau', \tau)$. Константы прямого и обратного переноса при этом равны $\Omega(\tau, \tau') = \Omega(\tau', \tau)$.

Вторая модель основана также на рассмотрении системы релаксаторов, обладающих набором времен релаксации, но не имеющих областей пересечения диффузионных сфер (рис. 1б). Эти релаксаторы определяют самую медленную стадию переноса заряда на участках типа AB и CD , тогда как на участках типа BC движение заряда может происходить как по прыжковому механизму, так и по механизму эстафетной передачи между β -, γ - или δ -релаксаторами с одним временем релаксации (подобно схеме, представленной на рис. 1а). Такая схема транспорта наиболее соответствует ситуации, когда перенос зарядов контролируется α -релаксацией. Процесс α -релаксации реализуется в областях больших флуктуаций свободного объема и сопровождается “размягчением” и перестроением локальной области, включающей 4 ± 1 куновских сегмента [14]. Пусть перемещение “прикрепленной” к сегменту ловушки из точки A в точку B (рис. 1б) происходит за время кооперативного перестроения в выделенной области α -релаксации, а время передачи заряда с ловушки на ловушку в окрестности точки B и далее из B в C много меньше, чем время перестройки τ . Тогда константа скорости передачи на участке AB определяется выражением $\Omega(\tau, \tau') = P_0/\tau$, а на участке CD – $\Omega(\tau, \tau') = P_0/\tau'$ (P_0 – независящая от времени τ доля зарядов, претерпевающая переход AB). Важным моментом здесь является то, что константа скорости передачи заряда с τ - на τ' -релаксатор – $\Omega(\tau, \tau')$ и константа обратной передачи – $\Omega(\tau', \tau)$ не равны: $\Omega(\tau, \tau') \neq \Omega(\tau', \tau)$.

Возникновение электрического тока (преимущественного движения зарядов в направлении приложенного поля) в обеих моделях обеспечивается разницей в энергиях конечных состояний при переходах по полю и против (рис. 1, $A \rightleftharpoons B$). Необходимо отметить, что в рамках зонных и прыжковых представлений электрический ток определяется “быстрыми” траекториями движения зарядов (в зоне проводимости или на прыжковом кластере), тогда как самые медленные

стадии (захват на ловушки и выброс) ограничивают ток. В релаксационной модели электрический ток определяется медленными стадиями, представляющими собой электрически активные переходы типа $A \rightleftharpoons B$ (рис. 1), стимулированные релаксационными процессами, тогда как другие траектории либо отсутствуют (рис. 1а), либо их вклад в ток пренебрежимо мал (рис. 1б, участок BC). Переходы типа BC могут определять быстрый (или мгновенный) компонент электропроводности полимера, регистрируемый в условиях импульсного или низкотемпературного облучения. Ниже дана математическая формулировка задачи.

Рассмотрим случай, когда в системе имеется N групп кинетических единиц, содержащих ловушки, причем каждая из групп характеризуется временем релаксации τ_i . Число занятых ловушек в каждой группе много меньше числа свободных. Пусть J_i – число зарядов, которые в единицу времени покидают i -ю группу и совершают переход на свободные ловушки (в том числе на ловушки сегментов той же i -й группы). Эта величина равна произведению полного числа зарядов на i -группе (n_i) на сумму констант скоростей переходов $\Omega(\tau_i, \tau_k)$ по всем N группам свободных ловушек с учетом их статистических весов q_k

$$J_i = n_i \sum_{k=1}^N q_k \Omega(\tau_i, \tau_k) \quad (1)$$

Полное число переходов, осуществляемых в системе в единицу времени, равно сумме J_i по всем N группам

$$J = \sum_{i=1}^N J_i = \sum_{i=1}^N n_i \sum_{k=1}^N q_k \Omega(\tau_i, \tau_k)$$

При непрерывном распределении времен релаксации сегментов, содержащих ловушки, полное число переходов в единицу времени в момент t таково:

$$J(t) = \int_0^\infty dt \int_0^\infty n(\tau, t) Q(\tau', t) \Omega(\tau, \tau') d\tau', \quad (2)$$

где $n(\tau, t)$ – плотность распределения зарядов по ловушкам в момент времени t , $Q(\tau, t)$ – плотность распределения времен релаксации сегментов, содержащих свободные ловушки, в момент t .

При условии, что число свободных ловушек в любом интервале времен релаксации много больше числа занятых, плотность распределения времен релаксации $Q(\tau, t)$ можно принять постоянной во времени и равной общей плотности рас-

пределения времен релаксации сегментов, содержащих ловушки, $Q(\tau)$

$$Q(\tau, t) = \frac{N_{tr} Q(\tau) - n(\tau, t)}{N_{tr}} \approx Q(\tau)$$

Здесь N_{tr} – общее число ловушек. В отсутствие внешнего электрического поля переходы заряда равновероятны по всем направлениям, и соответственно сумма векторов переходов, осуществляемых в каждый момент времени, равна нулю.

Во внешнем поле статистическое равновесие смещается в сторону переходов в направлении поля. Среднее значение составляющей вдоль поля вектора переходов l с учетом Больцмановского распределения по энергии имеет вид

$$l_E = L(a)l = (\operatorname{ctha} - 1/a)l,$$

где $L(a)$ – функция Ланжевена, $a = elE/kT$, e – элементарный заряд, E – напряженность поля, T – температура, k – постоянная Больцмана, l – смещение заряда в единичном акте переноса. Величина l определяется масштабом релаксирующего элемента и предполагается, что она не зависит от времени релаксации.

В случае монополярной электрической проводимости (в большинстве полимеров более подвижными зарядами являются дырки [4, 17]) возникающий электрический ток $I(t)$ пропорционален произведению среднего смещения на полное число переходов в единицу времени

$$I(t) = el_E J(t) = el_E \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty n(\tau, t) Q(\tau', t) \Omega(\tau, \tau') d\tau' \quad (3)$$

В соответствии с изложенными выше представлениями кинетическое уравнение для нахождения плотности распределения зарядов на сегментах $n(\tau, t)$ при непрерывной объемной генерации зарядов с начальным условием $n(\tau, 0) = 0$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dn(\tau, t)}{dt} &= R g_0 Q(\tau) - n(\tau, t) \int_0^\infty \Omega(\tau, \tau') Q(\tau') d\tau' + \\ &+ Q(\tau) \int_0^\infty \Omega(\tau', \tau) n(\tau', t) d\tau' - k_p(\tau) n(\tau, t) N(t) \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $N(t) = \int_0^\infty n(\tau, t) d\tau$ – полная концентрация генерированных и захваченных на ловушки зарядов в момент времени t , равная общей концентрации зарядов противоположного знака, R – мощность поглощенной дозы, g_0 – выход свободных зарядов

в единице объема на единицу дозы, $k_p(\tau)$ – константа скорости рекомбинации зарядов. Полагается, что заселение ловушек происходит с вероятностью, не зависящей от времени релаксации сегмента. Поэтому первый “генерационный” член правой части выражения (4) зависит только от статистического веса группы релаксаторов $Q(\tau)$. Второй и третий члены правой части этого уравнения определяют соответственно уменьшение и увеличение в единицу времени зарядов на ловушках, принадлежащих сегментам со временем релаксации τ . Четвертый член правой части выражения (4) соответствует бимолекулярному механизму рекомбинации подвижных зарядов с равномерно распределенными в объеме полимера неподвижными противоионами. Концентрация противоионов равна общему числу зарядов $N(t)$. Константа скорости рекомбинации в общем случае зависит от времени релаксации τ . Вид этой зависимости определяется зависимостью скорости движения заряда и сечения рекомбинации от τ : $k_p = v(\tau)s(\tau)$.

КИНЕТИКА ТРАНСПОРТА ЗАРЯДОВ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ МОЩНОСТЕЙ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ

Известно [4, 17–19], что в области малых мощностей дозы (менее 1 Гр/с) временные зависимости радиационного тока имеют вид кривых, выходящих на стационарный уровень. Зависимость стационарной электропроводности от мощности дозы подчиняется степенному закону с показателем $\Delta = 0.5 - 1$. При $\Delta = 0.5$ электропроводность контролируется процессом рекомбинации, и транспорт зарядов является гауссовым. При $\Delta > 0.5$ возможна реализация дисперсионного транспорта. Однако этого условия недостаточно для окончательного заключения о дисперсионном характере транспорта, поскольку при наличии “стоков” зарядов по первому кинетическому порядку величина Δ может быть любой из интервала 0.5–1.0, но транспорт при этом останется гауссовым.

В рамках рассматриваемой модели дисперсия констант скоростей передачи зарядов определяется выражением

$$\sigma(t) = \left\{ \int_0^{\infty} [\langle k(\tau) \rangle_t - k(\tau)]^2 [n(\tau, t)/N(t)] d\tau \right\}^{0.5} \quad (5)$$

Здесь $k(\tau) = \int_0^{\infty} Q(\tau') \Omega(\tau, \tau') d\tau'$ – константа скорости ухода заряда с ловушки τ -сегмента, $\langle k(\tau) \rangle_t$ – средне-

интегральное значение константы скорости в момент t

$$\langle k(\tau) \rangle_t = \int_0^{\infty} k(\tau) [n(\tau, t)/N(t)] d\tau = J(t)/N(t) \quad (6)$$

Гауссовский транспорт реализуется, если $\langle k(\tau) \rangle_t$ в стационарном режиме зависит от мощности дозы. Действительно, из уравнения (4) можно показать, что в условиях стационара выполняется соотношение

$$\int_0^{\infty} n_{st}(\tau) d\tau = N_{st} = (Rg_0/k_p)^{0.5} \quad (7)$$

Тогда, согласно формуле (6), $J_{st} = N_{st} \langle k(\tau) \rangle_{st} \sim R^{0.5}$. Поскольку в исходной системе уравнений стоки зарядов отсутствуют, дисперсионный транспорт реализуется при условии $\langle k(\tau) \rangle_{st} \sim R^{\Delta - 0.5}$ ($\Delta \neq 0.5$).

Представляло интерес получить информацию о величине Δ и характере зависимости $\langle k(\tau) \rangle_{st}$ от мощности дозы, исходя из решений уравнений (3) и (4) при различных видах функций $\Omega(\tau, \tau')$ и $Q(\tau)$.

При равномерном распределении ловушек по кинетическим сегментам (независимо от времени их релаксации) в качестве функции $Q(\tau)$ можно принять функцию плотности вероятности времен релаксации $\rho_{ww}(\tau)$ [20]

$$\rho_{ww}(\tau) = -\frac{1}{\pi\tau} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!} \sin(\pi\beta k) \Gamma(\beta k + 1) \left(\frac{\tau}{\tau_w} \right)^{\beta k}, \quad (8)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция, $0 < \beta < 1$ и τ_w – параметры распределения. Такой вид распределения соответствует релаксационной функции Коула–Вильямса–Батса $\Phi(t)$

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_w}\right)^{\beta}\right) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \rho_{ww}(\tau) d\tau,$$

широко используемой для математического моделирования сегментальной релаксации в полимерах в области стеклообразного перехода [15].

На рис. 2 представлена зависимость функции $\rho_{ww}(\tau)$ при нескольких значениях параметра β . Ее поведение на различных отрезках времен релаксации аппроксимируется простыми функциями. Так, при $\tau_w = 1$ с и при $\beta = 0.3$ функцию $\rho_{ww}(\tau)$ в интервале времен 0.01 – 10 с можно аппроксимировать гиперболическим распределением, а при $\beta = 0.8$ в диапазоне 0.01–1 с – равномерным распределением.

Учитывая то, что перенос зарядов может определяться группой релаксаторов в ограниченном интервале времен релаксации, зависимости стационарных значений тока от мощности дозы $I_{st}(R)$ находили не только для $Q(\tau)$ в виде выражения (8), но и для равномерного и гиперболического распределений, заданных на отрезке $\tau_1 - \tau_2$.

Вид функции $\Omega(\tau, \tau')$ для переходов, представленных на рис. 1а, зависит от принятой модели "ометывания" ловушкой диффузионной сферы. Представим процесс релаксации сегментов вращением радиус-векторов с периодами τ и τ' . Тогда частоту встреч радиус-векторов (ловушек) в области пересечения можно представить в виде

$$\omega(\tau, \tau') = a(1/\tau + 1/\tau') \quad (9)$$

Здесь $a < 1$ и связана с относительным размером области f . Условие симметричности функции частоты столкновений $\omega(\tau, \tau')$ выполняется. Для переходов, представленных на рис. 1б, функция $\Omega(\tau, \tau')$ такова:

$$\Omega(\tau, \tau') = P_0/\tau \quad (10)$$

Для нахождения временных зависимостей радиационного тока для различных функций $\Omega(\tau, \tau')$ и $Q(\tau)$ уравнение (4) решали численно. Расчет проводили с использованием метода Рунге–Кутта четвертого порядка, заменяя формулу (4) соответствующей системой интегро-дифференциальных уравнений. Число уравнений изменяли от 100 до 1000 в зависимости от сходимости решения.

Функцию ρ_{ww} в численных расчетах нормировали на отрезке, включающем не менее 95% релаксаторов. Величину τ_w задавали в интервале 0.1–1 с. Значения β варьировали в пределах 0.3–0.8. Границы интервала $\tau_1 - \tau_2$ для гиперболического и равномерного распределений времен релаксации изменяли в пределах 0.01–100 с. Выбранные интервалы позволяют согласовать экспериментальные и расчетные времена выхода радиационного тока на стационарный режим и не противоречат релаксационным параметрам, характеризующим состояние аморфной фазы вблизи стеклообразного перехода. Величину k_p варьировали в интервале от 10^{-12} до 10^{-18} см³/с. Значение g_0 принимали равным 10^{13} см⁻³Гр⁻¹, что соответствует выходу свободных зарядов порядка 0.1 на 100 эВ поглощенной энергии. Эти значения соответствуют данным, приводимым в литературе для различных полимеров.

Результаты численных расчетов показывают, что показатель Δ степенной зависимости стационарных значений тока $I_{st}(R)$ от мощности дозы в интервале 0.001–1 Гр/с всегда близок к 0.5 для

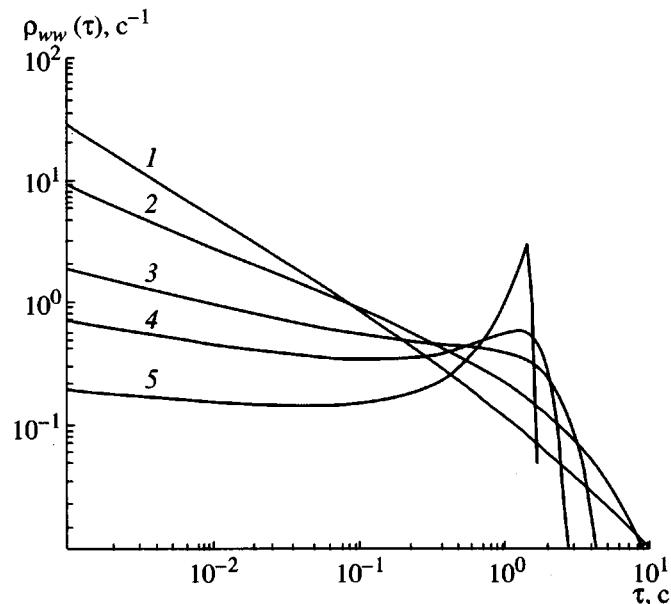


Рис. 2. Плотность распределения времен релаксации $\rho_{ww}(\tau)$ при $\beta = 0.3$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 0.9 (5). $\tau_w = 1$ с.

$\Omega(\tau, \tau')$ в виде выражения (9) и находится в интервале 0.5–1.0 для $\Omega(\tau, \tau')$ в виде уравнения (10).

Таким образом, для симметричной функции $\Omega(\tau, \tau')$, соответствующей переходам, представленным на рис. 1а, плотность распределения зарядов по релаксаторам $n(\tau, t)/N(t)$ не зависит от времени и пропорциональна только их доле $Q(\tau)$. Наведенный радиационный ток при этом пропорционален мощности дозы в степени 0.5 и целиком контролируется процессом рекомбинации носителей, т.е. имеет место гауссов транспорт зарядов. Для несимметричной функции $\Omega(\tau, \tau')$, соответствующей переходам, представленным на рис. 1б, реализуется дисперсионный режим транспорта. При этом распределение зарядов по релаксаторам является функцией и времени и мощности дозы, а наведенный ток пропорционален R в степени 0.5–1.

Найдем вид временной зависимости плотности вероятности передачи заряда $\Psi(\tau, t)$ с константой скорости $\Omega(\tau, \tau')$

$$\Psi(\tau, t) = \left[-\frac{dP(\tau, t)}{dt} \right] = \Omega(\tau, \tau')P(\tau, t), \quad (11)$$

где $P(\tau, t)$ – вероятность передачи заряда. Из формулы (11) получаем

$$P(\tau, t) = \exp[-\Omega(\tau, \tau')t]$$

$$\Psi(\tau, t) = \Omega(\tau, \tau')\exp[-\Omega(\tau, \tau')t]$$

Усредним $\Psi(\tau, t)$ по временам релаксации τ с функцией распределения $Q(\tau)$ и учтем, что в условиях дисперсионного транспорта $\Omega(\tau, \tau') = P_0/\tau$

$$\begin{aligned}\Psi(t) &= \int_0^{\infty} \Omega(\tau, \tau') \exp[-\Omega(\tau, \tau')t] Q(\tau) d\tau = \\ &= \int_0^{\infty} \left(\frac{P_0}{\tau} \right) \exp\left(-P_0 \frac{t}{\tau}\right) Q(\tau) d\tau\end{aligned}$$

Используем степенную аппроксимацию спектра релаксации на отрезке $\tau_1 - \tau_2$

$$Q(\tau) = A\tau^\gamma,$$

где $A = \frac{1}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \tau^\gamma d\tau}$. Тогда

$$\Psi(t) = AP_0 \int_{\tau_1}^{\tau_2} \tau^{\gamma-1} \exp\left(-P_0 \frac{t}{\tau}\right) d\tau$$

$$\Psi(t) = AP_0 t^\gamma [\Gamma(-\gamma, t/\tau_1) - \Gamma(-\gamma, t/\tau_2)]$$

При $t \ll \tau_2$

$$\Psi(t) \sim At^\gamma \Gamma(-\gamma, t/\tau_1)$$

При $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$

$$\Psi(t) \sim At^\gamma \Gamma(-\gamma) \quad (12)$$

В области времен регистрации, удовлетворяющей последнему условию, функция плотности вероятности передачи заряда между релаксаторами зависит от времени по степенному закону, который существенно отличается от обычного экспоненциального закона, реализующегося в случае гауссовского транспорта [16]. Главным отличием этих функций является более замедленный спад степенной функции в области больших времен. При $\gamma = -1 - \alpha$ функция $\Psi(t)$ в виде выражения (12) совпадает с соответствующей функцией, впервые введенной Шером и Монтролом для описания дисперсионного транспорта в теории случайных блужданий в непрерывном времени [21]. Немаловажно, что дисперсионный режим транспорта, согласно релаксационной модели, может быть зарегистрирован в ограниченном интервале времен, зависящем от вида функции $Q(\tau)$. При повышении температуры, например, в области вырождения процессов α - и β -релаксации, или при пониженных температурах в стеклообразном состоянии, следует ожидать перехода на гауссовский транспорт, что в общем не противоречит экспериментальным данным [7].

Таким образом, на вопрос о том, возможна ли реализация дисперсионного транспорта зарядов посредством молекулярных движений распределенных по частоте, можно дать утвердительный ответ. Численное моделирование экспериментальных зависимостей РЭ от времени и температуры облучения применительно к конкретным полимерам представляет собой самостоятельную задачу и требует определения реальных параметров модели. В общем случае расчеты показывают, что временные зависимости радиационного тока и его стационарные величины существенно изменяются при варьировании параметров β , τ_w и γ . Это в свою очередь позволяет описать переходные токи с максимумом, обнаруженные в области больших мощностей дозы, путем изменения этих параметров с дозой. Величина поглощенной дозы при регистрации временных зависимостей РЭ при непрерывном облучении обычно находится в интервале 0–10 Мрад и достаточна для значительных изменений спектра релаксации в таких полимерах, как ПТФЭ, фторированный этиленпропилен, ПЭ и ПП [14, 22–24]. Этим же полимерам свойственно протекание необратимого переходного процесса РЭ [6–8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Никольский В.Г., Точин В.А., Бубен Н.Я. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 8. С. 2248.
- Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. № 1. С. 134.
- Аулов В.А., Перекупка А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 430.
- Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
- Тютнев А.П., Субботин А.В., Чекунаев Н.И., Абрамов В.Н., Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 4. С. 342.
- Хатипов С.А., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 101.
- Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1665.
- Хатипов С.А., Едрисов А.Т., Турдыбеков К.М., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 118.
- Khatipov S.A., Sichkar' V.P. // Proc. 7th Symp. on "Materials in Space Environment". Toulouse, 1997. P. 107.
- Хатипов С.А., Сичкарь В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1612.
- Тютнев А.П., Садовничий Д.Н. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 2. С. 99.

12. Тютнев А.П., Карпчин А.И., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 1. С. 60.
13. Тютнев А.П., Абрамов В.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Флоридов А.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 3. С. 109.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
15. Williams G. // IEEE Trans. on Electrical Ins. 1985. V. EI-20. № 5. P. 843.
16. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
17. Gross B. // Topics in Current Physics: Electrets / Ed. by Sessler G.M.. Berlin: Springer, 1980.
18. Fowler J.F. // Proc. Roy. Soc. London. A .1956. V. 236. P. 464.
19. Вайсберг С.Э. // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973.
20. Lindsey C.P., Patterson G.D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 7. P. 3348.
21. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
22. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
23. Fluoropolymers / Ed. by Wall L.A. New York: Wiley, 1972. V. 25. P. 448.
24. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. Oxford; London; New York; Paris: Pergamon Press, 1960.

A Relaxation Model of the Radiation-Induced Electric Conductivity in Polymers

S. A. Khatipov and Yu. R. Zhutaeva

*Obninsk Division, Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation,
Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

Abstract—A relaxation model of the radiation-induced electric conductivity in polymers is proposed, according to which molecular motions participate in the transfer of radiation-induced charge carriers from one localized state to another. Numerical solutions of the corresponding kinetic equations are analyzed for various functions of the molecular relaxation time distribution $Q(\tau)$ and different rate constants $\Omega(\tau, \tau')$ of the charge transfer between τ - and τ' -relaxators. According to the model, dependence of the stationary radiation-induced electric conductivity on the dose rate is described by a power law with an exponent of 0.5–1.0, in agreement with experiment. The appearance of irreversible transient currents in the region of high dose rates is explained by a change in the molecular relaxation parameters caused by the radiation-chemical processes. The model can be used to describe the radiation-induced electric conductivity in nonpolar or weakly-polar polymers under the conditions of kinetically activated segmental mobility near the glass transition region.