

УДК 541.64:537.3

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЖИГА ДОЗОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2008 г. А. П. Тютнев\*, Р. Ш. Ихсанов\*\*, В. С. Саенко\*, Е. Д. Пожидаев\*

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

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский институт приборов”  
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 11.01.2007 г.

Принята в печать 04.06.2007 г.

Проведено численное моделирование дозовых эффектов в радиационной электропроводности полимеров и их отжига при комнатной температуре, используя для этой цели обобщенную модель Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающую биполярность электронного транспорта носителей заряда и генерацию радиационных ловушек в процессе облучения. Показано, что объяснение ярко выраженного дозового эффекта, как и очень больших времен его отжига, невозможно без принятия во внимание радиационно-химического аспекта радиолиза. Установлено, что при разумном выборе параметра введения радиационных ловушек (свободных радикалов) можно добиться удовлетворительного согласия теоретического прогноза с опубликованными данными для ряда полимеров (ПС, ПЭТФ, ПЭНП, поливинилкарбазол), хотя отмечаются и определенные трудности. Подобного совпадения удается достичь в условиях, когда все остальные параметры модели фиксированы и определены заранее из независимых экспериментов.

### ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [1, 2] выполнен теоретический анализ радиационной электропроводности полимеров для случая как монополярной, так и биполярной проводимости, используя для этой цели модель Роуза–Фаулера–Вайсберга. Такие свойства радиационной электропроводности при непрерывном облучении, как ее немонотонная кинетика, значительное отличие кривых переходного тока при начальном и повторном облучении и необычно большие времена отжига дозовых эффектов (времена восстановления), а также отсутствие стационарного состояния получают естественное объяснение в рамках модели при учете образования радиационных ловушек, в качестве которых предположительно выступают макрорадикалы, стабилизирующиеся в облучаемом полимере.

В настоящей работе представлены результаты численных расчетов по влиянию предварительно-

го облучения на радиационную электропроводность полимеров при импульсном и непрерывном облучении, определены времена восстановления и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Снижение нестационарной радиационной электропроводности полимеров после предварительного облучения является классическим примером дозового эффекта. Наведенная проводимость обычно регистрируется в режиме малого сигнала при длительности импульса излучения 0.1–1.0 мс, а полученные данные используются для определения параметров модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. Количественной характеристикой дозового эффекта выступает величина  $\Psi$ , равная отношению полезных сигналов в предварительно облученном и исходном полимере соответственно.

Полная система уравнений биполярной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающей образование радиационных ловушек в процессе облучения, приведена в работе [2]. Там же подробно

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312).

E-mail: aptytnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

изложена и методика проведения численных расчетов.

В настоящей работе выбраны следующие базовые значения параметров основных носителей заряда, близкие к таковым для ПС [2–4]: дисперсионный параметр  $\alpha = 0.3$ , микроскопическая подвижность основных носителей заряда (в случае монополярной проводимости – электронов)  $\mu_0 = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{В с}$ , коэффициент бимолекулярной рекомбинации  $k_r = 7 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ , константа скорости захвата квазисвободных носителей заряда  $k_c = 3.3 \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ , их время жизни в квазисвободном состоянии  $\tau_0 = 3 \times 10^{-11} \text{ с}$  (полная концентрация ловушек  $M_0 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ) и частотный фактор  $v_0 = 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Важный для теории параметр  $\gamma = k_c/k_r = 0.047$  вместо традиционно принимаемого значения 0.014 (см. ниже).

Кроме того, считаем, что при мощности дозы  $R_0 = 100 \text{ Гр/с}$  скорость объемной генерации носителей заряда  $g_0 = 10^{22} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$  (что приблизительно соответствует радиационно-химическому выходу свободных зарядов 1.6 на 100 эВ поглощенной энергии в ПС в электрическом поле  $5 \times 10^7 \text{ В/м}$  при комнатной температуре).

Предполагается, что скорость введения радиационных ловушек пропорциональна мощности дозы и равна  $\lambda g_0$  (как правило,  $\lambda \ll 1.0$ ). Фактически параметр  $\lambda$  представляет собой отношение радиационно-химических выходов стабилизованных макрорадикалов и свободных зарядов. Гибелью радиационных ловушек и термическим освобождением захваченных ими носителей заряда пренебрегаем. Поскольку свободные радикалы одинаково эффективно акцептируют как электроны, так и дырки, можно считать  $\lambda = \lambda'$  (соответствующие параметры неосновных носителей заряда в случае биполярной проводимости обозначены величиной со штрихом). Таким образом, задача сводится к определению (или оценке) радиационно-химического выхода свободных радикалов, стабилизирующихся в полимерной матрице при температуре облучения.

Степень биполярности  $\varsigma = \mu'_0/\mu_0$ , при этом  $k'_r/k_r = \varsigma$ , но  $\tau'_0 = \tau_0$ . Величины  $\varsigma$  и  $\lambda$  варьировали для нескольких значений дисперсионного параметра.

Рассмотрены два варианта постановки эксперимента [5, 6]. В первом из них регистрируют значение переходного тока в конце зондирующего импульса излучения длительностью 1 мс с мощностью дозы  $10^3 \text{ Гр/с}$  в исходном ( $\gamma_{re}$ ) и облученном ( $\gamma'_{re}$ ) полимере для различных интервалов времени  $t_a$  между окончанием предварительного облучения и прохождением зондирующего импульса, при этом

$$\Psi_p = \gamma'_{re}/\gamma_{re} \quad (1)$$

Заметим, что при рассмотрении зависимости  $\Psi_p(D)$  для фиксированного времени  $t_a$  получаем дозовую кривую ( $D$  – доза предварительного облучения). Если же изучается зависимость  $\Psi_p(t_a)$  при  $D = \text{const}$ , то налицо кривая восстановления или отжига.

Представляет интерес рассмотрение еще одного коэффициента восстановления  $\Psi_d$ , относящегося к радиационной электропроводности уже на этапе релаксации, например, при  $t = 10 \text{ мс}$  (момент времени  $t = 0$  соответствует началу импульса). Все сказанное выше относительно  $\Psi_p$  остается справедливым и для  $\Psi_d$ . Обычно  $\Psi_d \leq \Psi_p$ .

Во втором варианте рассчитывают кривые переходного тока для первого  $\gamma_r$  и повторного  $\gamma'_r$  облучения (в настоящей работе принято, что мощность дозы равна 100 Гр/с, а длительность  $10^4 \text{ с}$ ) при изменении времени паузы  $t_a$  между ними (другими словами, речь идет только о кривых восстановления). Сравнивают значения обеих электропроводностей в момент времени  $t_m$ , отвечающий максимуму тока при первом облучении. Дозовый коэффициент в этом случае рассчитывают по формуле

$$\Psi_c = \gamma'_r(t_m)/\gamma_{rm} \quad (2)$$

Зависимость  $\Psi_c(t_a)$  известна как кривая восстановления.

На практике получение отжиговой информации в полном объеме, т.е. определение кривых восстановления  $\Psi_p(t_a)$  и  $\Psi_c(t_a)$ , крайне затруднительно. Поэтому обычно исследуют восстановление образца полимера, получившего определенную дозу, в зависимости от времени отжига в тех или иных условиях, используя общепринятое

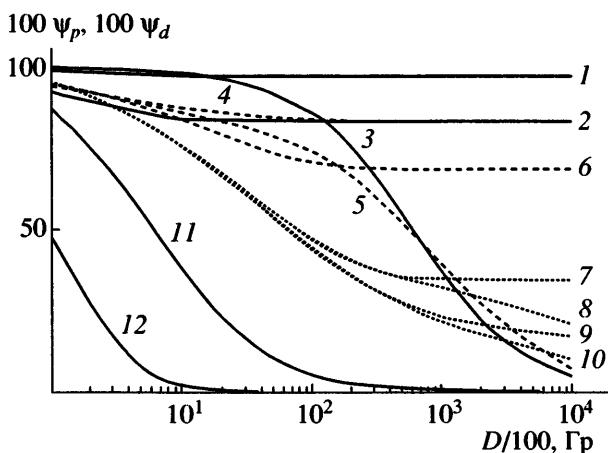


Рис. 1. Расчетные дозовые кривые  $\psi_p(D)$  (1, 3–11) и  $\psi_d(D)$  для  $t = 10$  мс (2, 12),  $\alpha = 0.5$  (1–3, 11, 12), 0.3 (4–6) и 0.1 (7–10);  $\zeta = 0$  (1, 2, 6, 9, 10), 1.0 (3, 11, 12) и 0.01 (4, 5, 7, 8);  $\lambda = 0$  (1, 2, 4, 6, 7, 9), 0.01 (3, 5, 8, 10) и 1.0 (11, 12). Длительность зондирующего импульса 1 мс.

определение коэффициента восстановления, или отжига

$$\theta = (\psi_e - \psi_i) / (1 - \psi_i) \quad (3)$$

Здесь  $\psi_i$  и  $\psi_e$  – начальное и конечное значения дозовых коэффициентов, относящихся к импульсному или непрерывному облучению соответственно.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены зависимости  $\psi_p(D)$  и  $\psi_d(D)$ . Различные дозы набраны путем изменения времени облучения полимера с мощностью дозы 100 Гр/с ( $t_a = 100$  с). При расчете кривых восстановления (рис. 2) доза предварительного облучения фиксирована и равна  $10^6$  Гр. Следует иметь в виду, что для соответствующих параметров полимера конечная точка дозовой зависимости совпадает с начальной для кривой восстановления. Например, для кривых 9 (рис. 1) и 8 (рис. 2) это значение составляет 0.17.

Анализ расчетных данных позволяет сделать ряд выводов. В отсутствие генерации радиационных ловушек ( $\lambda = 0$ ) дозовый эффект полностью обратим и сильно зависит от значения дисперсионного параметра. Для  $\alpha \geq 0.3$  о проявлении дозового эффекта можно говорить только в монопо-

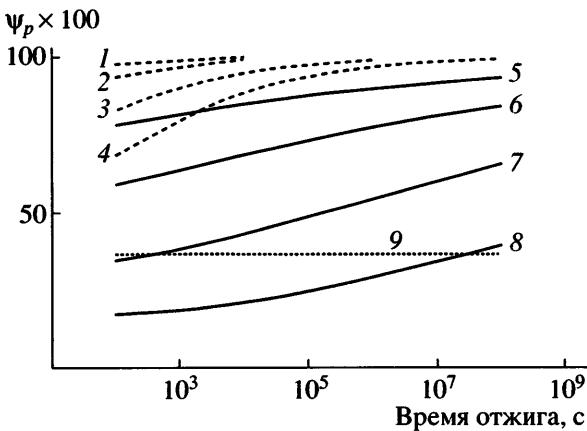


Рис. 2. Расчетные кривые восстановления для импульсного облучения  $\alpha = 0.3$  (1–4), 0.1 (5–8) и 0.5 (9);  $\zeta = 1.0$  (1, 5, 9), 0.1 (2, 6), 0.01 (3, 7) и 0 (4, 8);  $\lambda = 0$  (1–8) и 0.001 (9).

лярных полимерах ( $\zeta = 0$ ), поскольку наличие даже слабой биполярности резко снижает величину эффекта.

Для меньших значений  $\alpha$  дозовая чувствительность радиационной электропроводности значительно возрастает, особенно для  $\alpha \leq 0.1$ . Так, для кривой 7 на рис. 1 параметр  $\psi_p$  снижается до 0.34 даже в биполярном случае, если только доза превышает  $10^5$  Гр. Соответствующая кривая восстановления (рис. 2, кривая 7) сильно затянута и за время  $10^7$  с параметр  $\psi_p$  увеличивается от 0.34 до 0.60 ( $\theta \approx 39\%$ ). Отличительной особенностью дозовых кривых является их выход в пределе больших доз на плато, величина которого определяется параметрами  $\alpha$  и  $\zeta$  (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 6 и 7, для кривой 9 подобный выход только намечается).

Ситуация заметно изменяется при учете генерации радиационных ловушек. Теперь сильный и стабильный дозовый эффект наблюдается независимо от значений  $\alpha$  и  $\zeta$ . Проявление этого эффекта наиболее драматично в биполярном полимере с высоким значением дисперсионного параметра, особенно если параметр  $\lambda$  достаточно велик (рис. 1, кривые 3, 5, 11, 12). Теперь дозовое плато исчезает, а  $\psi$  с набором дозы стремится асимптотически к нулю. Времена восстановления становятся астрономически большими (рис. 2, кривая 9), и говорить об отжиге дозовых эффектов при комнатной температуре уже не приходится. Для этой кривой  $\psi_p$  вообще не изменяется за время отжига  $10^8$  с, составляя  $\sim 0.365$ , хотя для нее

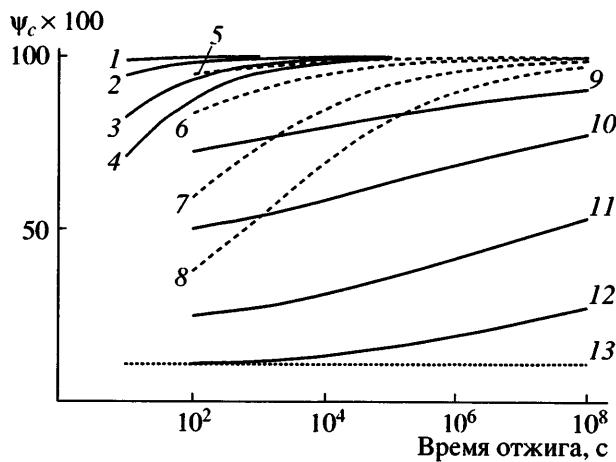


Рис. 3. Расчетные кривые восстановления для ступенчатого облучения  $\alpha = 0.5$  (1–4, 13), 0.3 (5–8) и 0.1 (9–12);  $\zeta = 1.0$  (1, 5, 9, 13), 0.1 (2, 6, 10), 0.01 (3, 7, 11) и 0 (4, 8, 12);  $\lambda = 0$  (1–12) и 0.01 (13).

подвижность электронов и дырок равна ( $\zeta = 1.0$ ), дисперсионный параметр достаточно велик ( $\alpha = 0.5$ ), а скорость введения радиационных ловушек, наоборот, достаточно мала ( $\lambda = 10^{-3}$ ).

С другой стороны, при  $\alpha \leq 0.1$  влияние радиационных ловушек в значительной мере ослабляется и проявляется только с набором очень больших доз порядка  $10^5$  Гр, опять же устранивая дозовое плато и устремляя  $\Psi_p$  к нулю в пределе больших доз. Однако начальное, почти трехкратное снижение  $\Psi_p$ , обусловлено в первую очередь уже особенностями энергетического распределения исходных (биографических) ловушек (рис. 1, кривые 7–10). Кривые 8 и 10 подчеркивают важность учета биполярности при малых значениях дисперсионного параметра.

Характер кривых восстановления при непрерывном облучении (рис. 3) в целом подобен ранее рассмотренному случаю импульсного облучения, причем при  $\lambda = 0$  ( $t_a = \text{const}$ ) параметр  $\Psi_p$  всегда несколько больше  $\Psi_c$  (естественно, для равных доз облучения). Повышенные значения  $\alpha \geq 0.3$  обеспечивают достаточно малые времена восстановления, к тому же дополнительно уменьшающиеся с ростом биполярности транспорта.

Как и раньше, генерация радиационных ловушек делает эти времена действительно большими (дни и недели при комнатной температуре), тем самым придавая удивительную устойчивость дозовым эффектам. Для параметров модели, соот-

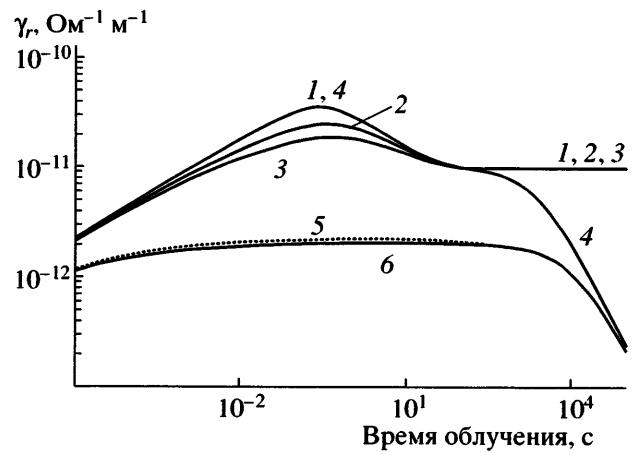


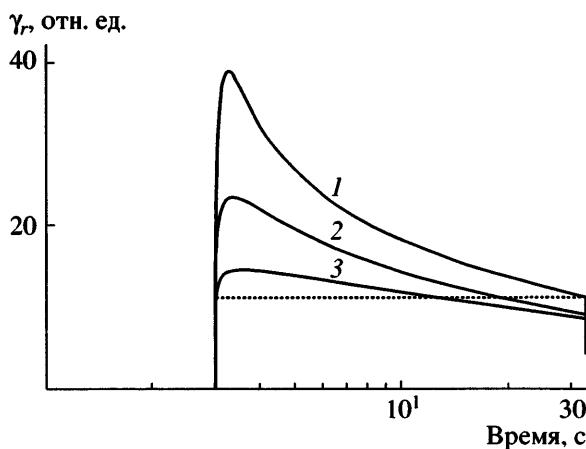
Рис. 4. Кривые переходного тока при ступенчатом облучении длительностью  $10^5$  с (мощность дозы  $10^2$  Гр/с).  $\alpha = 0.3$ ,  $\zeta = 0$  и  $\lambda = 0$  (1–3) и 0.001 (4–6). Первое (1, 4) и повторное (2, 3, 5, 6) облучение. Длительность отжига  $10^4$  (2),  $10^3$  (3),  $10^6$  (5) и  $10^2$  с (6). Если степень восстановления для кривой 2 за время  $10^4$  с составила 35%, то для кривой 5 она не превысила и 0.7% за время отжига, в 100 раз большее.

вествующих кривой 9 на рис. 2, отжиг отсутствует и в рассматриваемом случае (рис. 3, кривая 13,  $\Psi_c = 0.105$ ). Данные рис. 4 и 5 наглядно иллюстрируют сказанное выше.

В отсутствие генерации радиационных ловушек наблюдается заметное восстановление за времена отжига порядка нескольких часов, хотя с учетом их образования даже за 10 дней  $\Theta$  не достигает и 1% (рис. 4). Как следует из рис. 5, снижение дозы от  $10^6$  до  $3 \times 10^3$  Гр значительно сокращает времена восстановления. Теперь при времени отжига  $10^6$  с (переход от кривой 3 к кривой 2) параметр  $\Theta$  становится равным 31%, что находится в разительном контрасте с данными предыдущего рисунка (кривые 5 и 6).

Снижение  $\Psi$  в результате предварительного облучения полимера (дозовая кривая) и переходного тока после прохождения максимума обусловлено одной и той же причиной, а именно набором дозы. Представляет интерес сравнить эти два проявления дозового эффекта количественно. Однако при проведении такого сравнения следует иметь в виду некоторый произвол в выборе условий определения дозовой кривой.

На рис. 6 приведены результаты подобного сравнения расчетных кривых  $\Psi_p(D)$  опять же с

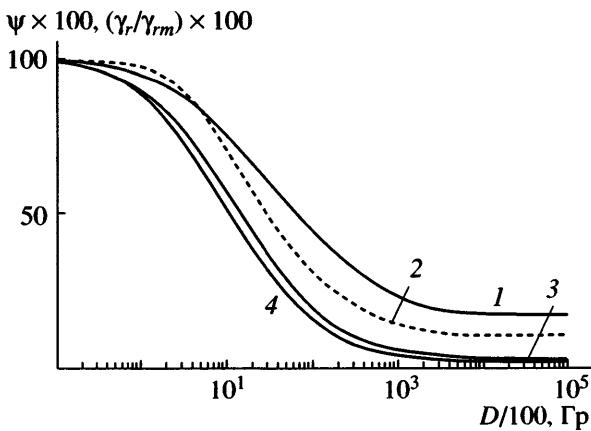


**Рис. 5.** Кривые переходного тока при ступенчатом облучении длительностью 30 с (мощность дозы  $10^2$  Гр/с) для первого (1) и повторного (2, 3) облучения (длительность паузы  $10^6$  и  $10^2$  с соответственно).  $\alpha = 0.3$ ,  $\zeta = 0$  и  $\lambda = 0.04$ . При дозе облучения  $3 \times 10^3$  Гр (3) максимум тока при повторном облучении превысил конечное значение при первом облучении на 14% от значения в максимуме. Дальнейший отжиг за время  $10^6$  с (кривая 2) привел к заметному восстановлению ( $\theta \approx 31\%$ ).

расчетными и нормированными кривыми переходного тока  $\gamma_r(t)/\gamma_{rm}$  первого облучения, представленными в виде функции дозы, набранной после прохождения максимума. Качественное подобие кривых налицо. Из рисунка видно, что дозовые кривые охватывают кривую проводимости. Вполне возможно, что путем соответствующего выбора длительности импульса или времени регистрации можно добиться их приемлемого совпадения.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная нами программа численного анализа радиационной электропроводности полимеров, дозовых эффектов и их отжига на базе модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающей как биполярность транспорта носителей заряда, так и образование глубоких радиационных ловушек, позволяет достаточно корректно интерпретировать экспериментальные результаты. К сожалению, большинство данных получено до 1986 г., т.е. до выхода работы [7], в которой было продемонстрировано, насколько эффективно использование этой модели для анализа дозовых эффектов и их отжига. Пробные расчеты выполнены только для одного набора параметров ( $\alpha = 0.5$ ,



**Рис. 6.** Сравнение дозовых кривых (1, 3, 4) с зависимостью  $\gamma_r/\gamma_{rm}$  (2), рассматриваемой как функция дозы, набранной после прохождения максимума. Длительность зондирующего импульса 1 мс, время регистрации сигнала 1 (1), 2 (2) и 10 мс (3).  $\alpha = 0.1$ ,  $\zeta = 0$ ,  $\lambda = 0$ .

$v_0 = 10^4$  с<sup>-1</sup>) в приближении монополярной проводимости ( $\zeta = 0$ ) для трех значений  $\lambda$  ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $0.1$ ). Кроме того,  $g_0 = 10^{21}$  м<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, длительность облучения  $10^4$  с, а  $t_a$  изменяли в пределах ( $3 \times 10^2$ )–( $9 \times 10^4$ ) с. Программа счета, предложенная в работе [7] и предназначенная для использования на ЭВМ БЭСМ-6, не получила, однако, широкого распространения в лабораторной практике. Расчеты по новой программе полностью подтвердили старые результаты (с точностью до 0.1%).

Численный анализ обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга показывает, что три основных параметра определяют общие закономерности дозовых и отжиговых эффектов в радиационной электропроводности полимеров, а именно дисперсионный параметр  $\alpha$  и два коэффициента  $\lambda$  и  $\zeta$ , характеризующие скорость введения радиационных ловушек и биполярность транспорта соответственно. Отсутствию заметных дозовых эффектов и их быстрому отжигу способствуют повышенные значения  $\alpha$  ( $\geq 0.4$ ) и  $\zeta$  ( $\geq 0.01$ ), при этом именно учет образования радиационных ловушек позволяет понять причину сильной дозовой чувствительности радиационной электропроводности в данном случае. И, наоборот, при малых  $\alpha$  ( $\leq 0.2$ ) и  $\zeta$  ( $\leq 0.001$ ) дозовые эффекты, как и времена отжига, особенно велики, а влияние радиационных ловушек несколько смягчается.

Имеющиеся в литературе данные по дозовым эффектам и их отжигу носят крайне ограниченный и несистемный характер. Такое обстоятельство сильно затрудняет сравнение теории с экспериментом, как и то обстоятельство, что надежные данные по коэффициентам  $\zeta$  и  $\lambda$  практически отсутствуют. Тем не менее, даже в такой ситуации анализ имеющихся экспериментальных данных представляет определенный интерес, хотя бы в свете прояснения программы будущих исследований.

Подобный анализ целесообразно начать с рассмотрения вопроса о влиянии дозы на малосигнальные кривые переходного тока при импульсном (0.1–1 мс) облучении. Это тем более оправдано, поскольку в середине 80-х годов нами выполнена обширная программа экспериментальных исследований по данной тематике, так и не получившая удовлетворительного объяснения [8].

Для нас наиболее важны данные для полимеров со свободно-зарядовым механизмом радиационной электропроводности. Особенно чувствительным к облучению является ПЭТФ ( $\alpha \approx 0.05$  при  $t \geq 1$  мс), несколько менее чувствительным – ПС ( $\approx 0.2$ – $0.3$ ) [6, 8], что в целом согласуется с выводами теории. Действительно, именно у ПЭТФ дисперсионный параметр наименьший в области больших времен. Однако тот факт, что и поливинилкарбазол ( $\alpha \geq 0.5$ ) обнаружил дозовую зависимость, близкую к ПС, является уже удивительным. Не менее удивительно и поведение полипиромеллитимида ( $\alpha \approx 0.25$ ) [8], у которого дозовый эффект вообще не обнаружен. Во всех упомянутых полимерах отжиг в вакууме при комнатной температуре длительностью порядка 1 ч вообще не сопровождается каким-либо восстановлением ( $\theta \approx 0$ ).

Если поведение поливинилкарбазола еще можно объяснить генерацией радиационных ловушек, то в случае полипиромеллитимида необходимо, наоборот, полностью пренебречь их образованием, а также считать его биполярным ( $\zeta \geq 0.1$ ). Оба требования достаточно проблематичны, поскольку, судя по высокой радиационной стойкости ПС и полипиромеллитимида, можно ожидать, что параметр  $\lambda$  у них не должен сильно отличаться. Известно, что оба полимера обладают дырочной проводимостью. Поэтому ситуация

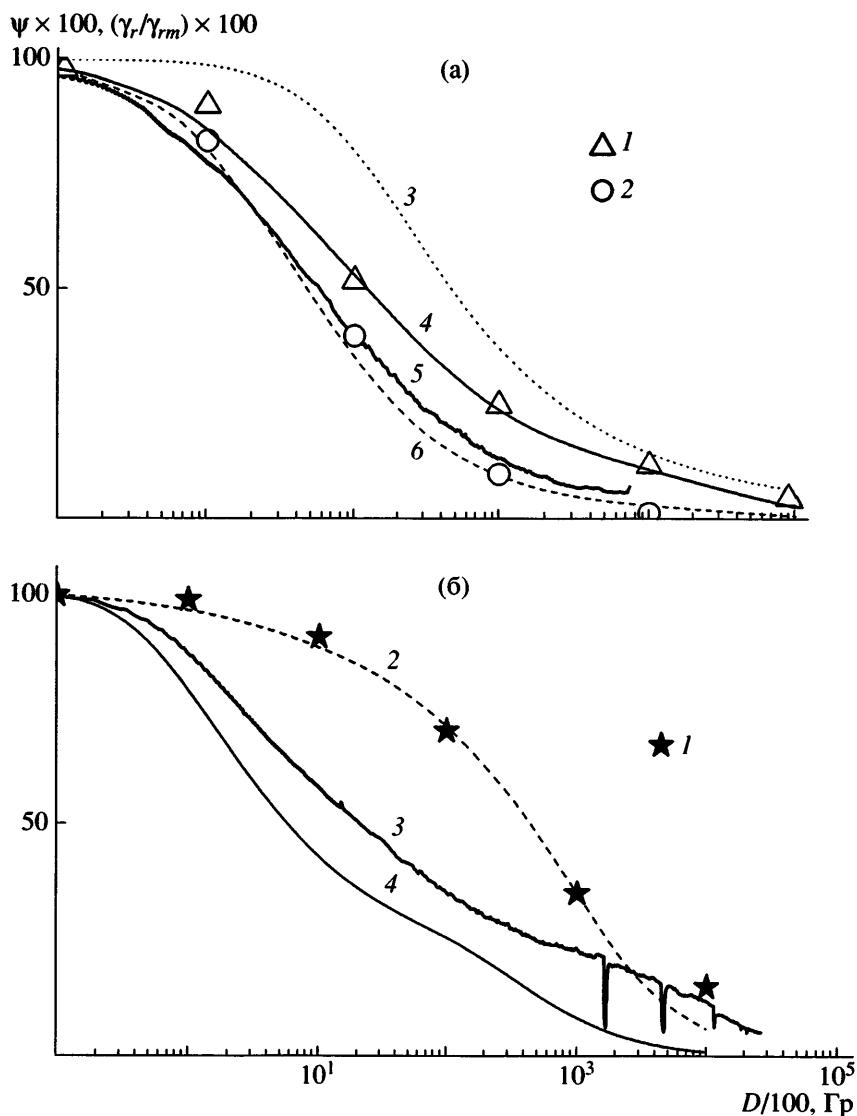
с полипиромеллитимида остается в значительной степени неопределенной.

Умеренно низкая дозовая чувствительность ПЭНП ( $\psi_p = 0.6$  для  $D$  порядка  $10^6$  Гр [8]), полимера с высоким значением  $\alpha$  и  $\zeta \approx 1.0$ , опять же может быть объяснена образованием радиационных ловушек ( $\lambda = 0.05$  [1]).

Обсудим теперь данные, относящиеся к непрерывному облучению [4, 9]. Времена восстановления в облученных полимерах достаточно велики, а с повышением дозы они еще более возрастают. Кроме того, среда (вакуум или воздух) имеет в некоторых из них решающее значение, как это имеет место, например, в ПС. Так, если при отжиге в течение 1 ч в вакууме  $\theta \approx 0.14$ , то на воздухе  $\theta \approx 0.75$ . Далее, с ростом дозы  $\theta$  закономерно снижается. При отжиге облученного полимера при 347 К на воздухе в течение 2 ч получены следующие данные: в ряду доз  $4.4 \times 10^3$ ,  $2.2 \times 10^4$  и  $6.5 \times 10^5$  Гр значения параметра  $\theta$  составили  $\approx 1.0$ , 0.35 и 0.2 соответственно. Похоже, что именно эта ситуация реализуется и в ПВК. Согласно эксперименту,  $\theta \approx 0.2$  (ПВК, доза  $1.8 \times 10^4$  Гр,  $t_a = 80$  мин) [4, 9].

По всей видимости, быстро обратимый зарядовый аспект радиолиза все-таки проявляется при малой дозе облучения (рис. 5). Однако с ее дальнейшим увеличением роль медленно обратимого радиационно-химического аспекта быстро возрастает, ожидаемого запределивания дозового эффекта так и не происходит, а времена отжига значительно удлиняются, поскольку теперь они контролируются не бимолекулярной рекомбинацией носителей заряда, а кинетикой исчезновения макрорадикалов, которая может быть и очень затянутой.

В работах [2–4] для описания нестационарной радиационной электропроводности ПС использованы два набора значений параметров  $k_c$  и  $M_0$ , обеспечивающих  $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$  с. Подобный подход гарантирует как инвариантность результатов расчета при импульсном воздействии, так и постоянство величин  $\gamma_{rm}$  и  $t_m$  при непрерывном облучении. Однако стационарное значение радиационной электропроводности  $\tilde{\gamma}$ , или отношение  $\gamma_{rm}/\tilde{\gamma}_r$ , важные для описания дозовых эффектов в последнем случае, уже претерпят изменения. По-



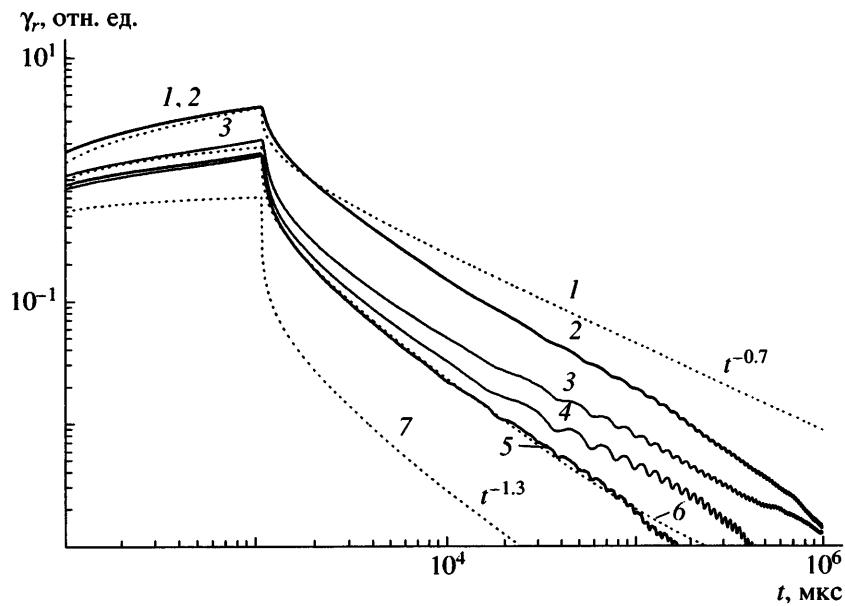
**Рис. 7.** Сравнение дозовых кривых с зависимостью  $\gamma_r/\gamma_{rm}$ , рассматриваемой как функция дозы, набранной после прохождения максимума для ПЭТФ (а) и ПС (б), как и на рис. 6. а – Дозовые зависимости при импульсном зондировании (1, 2, 4, б) и кривые переходного тока при непрерывном облучении (3, 5). 1, 2, 5 – эксперимент, 3, 4, 6 – расчет.  $\zeta = 0$  и  $\lambda = 0.01$ . Длительность зондирующего импульса 3 (1), 0.3 (4) и 0.1 мс (б); время регистрации сигнала 3 (1, 6) и 0.3 мс (2, 4). Для зондирующего импульса  $\alpha = 0.3$ . При непрерывном облучении (набор дозы)  $\alpha = 0.05$  (3, 6) или 0.15 (4). Данные для кривых 1 и 2 заимствованы из работы [11], для кривой 5 – из работы [4]. б – Дозовые зависимости при импульсном зондировании (1, 2) и кривые переходного тока при непрерывном облучении (3, 4). 1, 3 – эксперимент, 2, 4 – расчет.  $\alpha = 0.3$ ,  $\zeta = 10^{-3}$  и  $\lambda = 10^{-2}$ . Длительность зондирующего импульса и время регистрации сигнала 0.3 мс (1, 2). Данные для кривой 1 заимствованы из работы [11], для кривой 3 – из работы [4].

этому при проведении расчетов с целью сравнения теории с экспериментом в ПС применены оба набора параметров (рис. 7 и 8).

На рис. 7 видно, что достаточно точное описание как кривых переходного тока, так и дозовых зависимостей для ПЭТФ и ПС вполне возможно (для расчетов использованы данные работы [4], дополненные подгоночными значениями па-

метров  $\lambda$  и  $\zeta$ ), хотя этот вопрос заслуживает более детального рассмотрения.

Уже в ходе выполнения настоящих исследований получен ряд интересных результатов для ПС (рис. 8). Образец полимера облучали дозой  $6.3 \times 10^4$  Гр за 100 с в вакууме. Зафиксированный дозовый эффект достаточно велик ( $\psi_p = 2.3$ , а



**Рис. 8.** Сравнение расчетных кривых переходного тока (1, 6, 7) с экспериментальными (2–5) для ПС при импульсном облучении в режиме малого сигнала. 1, 2 – исходный полимер, 3–7 – полимер, облученный дозой  $6.3 \times 10^4$  (3–6) и  $3 \times 10^5$  Гр (7).  $\alpha = 0.3$ ,  $\zeta = 10^{-2}$  и  $\lambda = 1.1 \times 10^{-2}$ . Регистрация сигнала после выдержки образца в течение 7 суток в вакууме и дополнительно 2 ч на воздухе (3), 7 суток (4) или 100 с (5, 6) в вакууме.

$\psi_d = 6.8$  для  $t = 10$  мс). Примечательно, что за 7 суток отжига в вакууме произошел лишь незначительный отжиг образца (кривая 4), хотя всего за 2 ч последующего пребывания на воздухе (кривая 3) наблюдали значительно большее восстановление. Использованные параметры подгонки достаточно хорошо воспроизводят форму кривой переходного тока на этапе возгорания и несколько хуже на этапе спада (рассчитанное значение  $\psi_p = 2.0$  почти на 15% меньше экспериментального). Рассхождение теории и эксперимента для исходного ПС в последнем случае обусловлено, скорее всего, влиянием затянутости процесса геминальной рекомбинации, заметно снижающей кажущееся значение дисперсионного параметра (с 0.3–0.35 до 0.15–0.22), как отмечено в работе [10].

Дополнительно укажем и на то, что расчетное значение приведенной радиационной электропроводности в конце импульса излучения  $9.13 \times 10^{-14} \Phi/(м\ Гр)$  почти в 2 раза ниже экспериментального ( $1.7 \times 10^{-13} \Phi/(м\ Гр)$ ), что опять же свидетельствует в пользу несколько большей величины дисперсионного параметра в ПС, например, 0.35 [3]. Примечательно, что теория предсказывает выход кривой спада на асимптотическую форму  $j \propto t^{-1.3}$  при дозе облучения  $3 \times 10^5$  Гр, на-

чиная с времен порядка 10 мс (кривая 7), в то время как при меньшей дозе  $6.3 \times 10^4$  Гр спад тока ближе к закону  $j \propto t^{-1.0}$  (кривые 5 и 6) в полном соответствии с теоретическим прогнозом.

Обсудим теперь кратко двухловушечную модель Гросса [5, 12, 13], предложенную для описания немонотонной кинетики радиационной электропроводности, впервые наблюдавшейся именно этой группой исследователей. Считается, что в полимерах при длительном облучении все же достигается стационарное состояние. Максимальная мощность дозы в цитируемых работах составляет только 2.2 Гр/с, так что набранная доза за время облучения (~1 ч) не превышает  $0.8 \times 10^4$  Гр.

Предполагается, что основные носители заряда (дырки) в проводящем состоянии имеют постоянную подвижность  $\mu$  ( $2 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{В с}$ ), обусловленную присутствием мелких ловушек, параметры которых не конкретизируются. Дополнительно вводятся два уровня захвата, концентрации которых ( $10^{26}$  и  $8 \times 10^{15} \text{ м}^{-3}$ ) и времена термического освобождения дырок с которых (20 и  $3 \times 10^6$  с) сильно различаются. Тем не менее предполагается, что время захвата дырок на каждый из этих уровней одно и то же (7 с).

Модель Гросса неплохо описывает общую форму кривых переходного тока: прохождение тока через максимум, его последующее снижение в 4–6 раз и выход на стационарное значение, а также чрезвычайно большие времена восстановления (порядка нескольких суток). Некоторая искусственность модели налицо. Ее существенным недостатком является то, что время достижения максимума практически не зависит от мощности дозы, составляя около 10 с, хотя в действительности эта зависимость ярко выражена.

Вопрос о влиянии продуктов радиолиза на радиационную электропроводность органических веществ имеет давнюю историю. Еще в 60–70-е годы было установлено, что свободные радикалы эффективно акцептируют как электроны, так и дырки. Радиационно-химический выход радикалов составляет при температуре жидкого азота величину порядка 1–5 на 100 эВ поглощенной энергии [14]. Так, в работе [15] сообщается, что при радиолизе замороженного гептана (77 К) доза  $5 \times 10^5$  Гр приводит к образованию  $1.5 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$  радикалов. Анализ корреляции кинетики уменьшения радиационной проводимости с кинетикой накопления радикалов позволил оценить концентрацию исходных (биографических) ловушек  $\approx 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

При облучении полимеров при комнатной температуре радиационно-химический выход радикалов уже заметно ниже единицы. Стабилизирующиеся радикалы неустойчивы, и с течением времени их число продолжает уменьшаться. Учет этого обстоятельства приведет к некоторому сокращению расчетных времен восстановления полимеров, получивших большие дозы ( $\geq 10^5$  Гр). Однако теоретическая оценка такого эффекта затруднительна, поскольку неясно, каким образом описать кинетику гибели заполненных радикалов (она будет определенно более затянутой по сравнению со свободными) и какова судьба освободившихся носителей заряда.

Дальнейший прогресс в обсуждаемой области связан с проведением дополнительных испытаний нескольких модельных полимеров по специально разработанной программе, включающей в себя детальное изучение зависимости  $\Theta(t_a)$  для нескольких доз предварительного облучения при проведении отжига как в вакууме, так и на воздухе.

Естественно, что здесь нет никакой уверенности в том, что при этом будет достигнуто удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными, поскольку кинетика расходования радиационных ловушек (в первую очередь, макрорадикалов) в модель не заложена. Наблюдаемое расхождение теории с экспериментом в части времен отжига следует сопоставить с известными из литературы данными по временам жизни макрорадикалов, что в свою очередь, может послужить основанием для установления природы радиационных ловушек.

Предложенный нами подход к анализу радиационной электропроводности во всей ее многообразности представляется вполне логичным. Действительно, в основу интерпретации данных по дозовому эффекту и его отжигу положена модель Роуза–Фаулера–Вайсберга, удачно зарекомендовавшая себя при анализе закономерностей нестационарной радиационной электропроводности при малосигнальном импульсном облучении, по результатам которого и определяются параметры модели того или другого полимера.

Далее теория распространена на случай биполярного транспорта. Полученные результаты существенно изменяют наши представления относительно хода кривых переходного тока при непрерывном облучении. Однако настоящий прорыв теории связан с учетом радиационно-химического аспекта радиолиза (в первую очередь с образованием в облучаемом полимере свободных радикалов). Это обстоятельство существенно ослабляет роль неосновных носителей заряда, позволяя в ряде случаев ограничиться приближением монополярного транспорта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
2. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1279.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 364.

5. Gross B., Faria R.M., Ferreira G.F.L. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 2. P. 571.
6. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Akkerman A.F. // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 73. № 1. P. 81.
7. Mingaleev G.S., Tyutnev A.P., Gerasimov B.P., Kulchitskaya I.A. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 93. № 1. P. 251.
8. 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. № 2. P. 311.
9. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Констюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
10. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 8. С. 61.
11. Tyutnev A.P., Mingaleev G.S., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 79. № 2. P. 651.
12. Gross B., Seggern H., Berkley D.A. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 79. № 2. P. 607.
13. Filho R.G., Gross B. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 11. P. 5476.
14. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
15. Яковлев Б.С., Франкевич Е.Л. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 6. С. 1327.

## Numerical Simulation of Annealing of Dose Effects in Radiation-induced Conductivity of Polymers

A. P. Tyutnev<sup>a</sup>, R. Sh. Ikhsanov<sup>b</sup>, V. S. Saenko<sup>a</sup>, and E. D. Pozhidaev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,  
Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

<sup>b</sup> Research Institute of Instrumentation,  
promzona Turaevo 8, Lytkarino, Moscow oblast, 140080 Russia  
e-mail: aptyutnev @yandex.ru

**Abstract**—Numerical simulation of dose effects in radiation-induced conductivity in polymers and of room-temperature annealing these effects was performed in the formalism of the generalized Rose–Fowler–Vaisberg model, which allows for bipolar electron transport of charge carriers and for generation of radiation-induced traps. It was shown that neither the distinct dose effect nor its long annealing time, can be explained unless the radiation-chemical aspect of irradiation is taken into account. It was found that satisfactory fit of theoretical prediction to published data for a number of polymers (PS, PET, LDPE, polyvinylcarbazole) can be achieved in the case of reasonable choice of the parameter for the injection of radiation-induced traps (free radicals), although certain difficulties are met. This coincidence is attainable providing that the other parameters of the model are fixed and their values have been determined in independent experiments.