

РАДИАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОЛЛЕКТИВНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

^{*}Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина

^{**}Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 03660, Украина

^{***}Национальный университет им. Тараса Шевченко,
пр. Академика Глушкова, 6, г. Киев, 03660, Украина

Введение

Электрофизические свойства полимерных материалов можно направленно регулировать при взаимодействии их с источниками высоких энергий [1]. Считают, что это обусловлено образованием в облучаемом веществе дополнительного количества носителей заряда. При этом могут возникать и дефекты структуры полимеров в виде ловушек [2], взаимодействующих с носителями заряда. Известный интерес представляют исследования особенностей поглощения энергии β^- -излучения линейными гибкоцепными полимерами. Показано [3], что влияние β^- -излучения на полимер приводит к образованию фото- и комптоновских электронов, концентрация которых изменяется в пространстве и во времени. Если полимер находится также под действием внешнего электрического поля \vec{E} , тогда происходит изменение величины электропроводимости материала [4]. Фото- и комптоновские электроны, постепенно теряя свою энергию за счет последовательных актов ионизации, образуют в полимерной системе δ -электроны. При этом электроны, взаимодействуя с ловушками, ионами, выводят систему из равновесного состояния [1].

В работе осуществлено феноменологическое описание неравновесного коллективного возбуждения носителей заряда в поливинилбутирале (ПВБ) и поливинилхлориде (ПВХ) как в типичных представителях гибкоцепных полимеров β^- -излучением. Построенный алгоритм асимптотического приближения решения уравнения баланса энергии в виде нелинейного сингулярного возбуждения позволяет целенаправленно подойти к прогнозированию передачи энергии в гибкоцепных полимерах, подверженных действию радиации и внешних электрических полей.

Модель

Предположим, следуя [2], что распределение ловушек по энергии в гибкоцепных полимерах описывается зависимостью

$$U(E) = A \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где $U(E)$ – концентрация ловушек на единичный интервал энергии; E – глубина потенциальной ямы; A , T – характеристические параметры для образца. Считаем, что в аморфных полимерах флуктуационные структурные элементы с конечными временами жизни создают набор потенциальных ям, которые и служат ловушками носителей заряда. Следовательно, рассмотрим ловушки электронов и ионов как динамические структуры. Это позволит описать взаимодействие β^- -излучения с гибкоцепными полимерами в рамках неравновесного процесса и определить среднее количество электронов S , ловушек U и ионов W , а также взаимодействие между ними. Представляя гибкоцепной полимер в виде модели Куна–Кирквуда–Райзмана [1] для случая распределения энергии по цепи главных валентностей и боковых групп, действие β^- -излучения приводит к изменению числа частиц тела на величину

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_1 = D_i \operatorname{divgrad} C_i, \quad (2)$$

где D_i – коэффициент диффузии; i нумерует различные типы частиц вещества. Предположим также, что коэффициент диффузии электронов, ионов, ловушек соответственно можно представить в виде

$$D_C = \varepsilon a(x, t); \quad D_W = \varepsilon b(x, t); \quad D_U = \varepsilon d(x, t),$$

где ε – малый параметр, обусловленный незначительным возбуждением системы; a, b, d – некоторые ограниченные функции, описывающие изменения величины D_i .

Поскольку на подвижные носители заряда действует сила \vec{F} , образованная внешним электрическим полем напряженности \vec{E} , тогда в величину изменения $\frac{dC_i}{dt}$ введем дрейфовый член в виде [2]:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_2 = -\nabla(C_i v_i), \quad (3)$$

где v_i – средняя скорость дрейфа носителей заряда в поле силы \vec{F} . Реакцию захвата электрона, созданного физико-химическими радиационными β^- -процессами, ловушками и положительными ионами полимерной матрицы, считаем первого порядка как по концентрации ловушек $U(x, t)$, так и по концентрации ионов $W(x, t)$. Соответственно вероятность элементарного акта захвата электрона произвольно выбранной ловушкой пропорциональна концентрации электронов $C(x, t)$. Аналогичные подходы касаются и систем электрон–положительный ион, ион–ловушка. Следовательно, для рассмотренной области скорость реакции захвата, образованного β^- -излучением электрона проводимости, определяется как

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_3 = \varepsilon \cdot \alpha_x(x, t) \cdot C(x, t) \cdot U(x, t) \cdot W(x, t), \quad (4)$$

где α_x – феноменологическая постоянная, характеризующая вероятность элементарного акта захвата электрона проводимости ловушкой и ионом за единицу времени.

Таким образом, с учетом рассмотренных составляющих реакций для случая электронов проводимости, ловушек и ионов, принимающих участие во взаимодействии, феноменологические уравнения баланса имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \varepsilon a(x, t) C_{xx}(x, t) - v_1(x) C_x(x, t) - \varepsilon \alpha_x(x, t) C(x, t) U(x, t) W(x, t) = C_t(x, t) \\ \varepsilon b(x, t) U_{xx}(x, t) - v_2(x, t) U_x(x, t) + \varepsilon b_1(x, t) C(x, t) U(x, t) - \varepsilon b_2(x, t) U(x, t) \times \\ \times W(x, t) = U_t(x, t) \\ \varepsilon d(x, t) W_{xx}(x, t) - v_3(x) W_x(x, t) + \varepsilon d_1(x, t) C(x, t) U(x, t) W(x, t) = W_t(x, t), \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C(x_*, t) &= C_*(t), \quad U(x_*, t) = U_*(t), \quad W(x_*, t) = W_*(t) \\ C(x^*, t) &= C^*(t), \quad U(x^*, t) = U^*(t), \quad W(x^*, t) = W^*(t) \\ C(x, 0) &= C_0^0(x), \quad U(x, 0) = U_0^0(x), \quad W(x, 0) = W_0^0(x) \end{aligned} \quad (6)$$

где $C(x, t)$, $U(x, t)$, $W(x, t)$ – концентрации носителей заряда в точке x в момент времени t ; $b_1(x, t)$, $b_2(x, t)$, $d_1(x, t)$ – некоторые непрерывные ограниченные функции, описывающие взаимодействие носителей заряда; $C_*(t)$, $C^*(t)$, $C_0^0(x)$, $U_*(t)$, $U^*(t)$, $U_0^0(x)$, $W_*(t)$, $W^*(t)$, $W_0^0(x)$ – достаточно гладкие функции, согласованные между собой в угловых точках исследуемой области системы.

Решение задачи. Решение $C(x, t)$, $U(x, t)$, $W(x, t)$ задач (5), (6) с точностью $O(\varepsilon^{n+1})$ представим в виде таких асимптотических рядов [5]:

$$\begin{aligned}
C(x, t) &= C_0(x, t) + \sum_{i=1}^n \varepsilon^i C_i(x, t) + \sum_{i=0}^{n+1} \varepsilon^i \Pi_i(\xi, t) + R_n(x, t, \varepsilon), \\
U(x, t) &= U_0(x, t) + \sum_{i=1}^n \varepsilon^i U_i(x, t) + \sum_{i=0}^{n+1} \varepsilon^i \widehat{\Pi}_i(\xi, t) + \widehat{R}_n(x, t, \varepsilon), \\
W(x, t) &= W_0(x, t) + \sum_{i=1}^n \varepsilon^i W_i(x, t) + \sum_{i=0}^{n+1} \varepsilon^i \widehat{\widehat{\Pi}}_i(\xi, t) + \widehat{\widehat{R}}_n(x, t, \varepsilon),
\end{aligned} \tag{7}$$

где $R_n(x, t, \varepsilon)$, $\widehat{R}_n(x, t, \varepsilon)$, $\widehat{\widehat{R}}_n(x, t, \varepsilon)$ – остаточные члены, $C_i(x, t)$, $U_i(x, t)$, $W_i(x, t)$ ($i = \overline{0, n}$) – члены регулярных частей асимптотики, $\Pi_i(\xi, t)$, $\widehat{\Pi}_i(\xi, t)$, $\widehat{\widehat{\Pi}}_i(\xi, t)$ ($i = \overline{0, n+1}$) – функции типа граничного слоя в окрестности $x = x^*$ (поправки на выходе β^- -частиц из образца), $\xi = (x - x_*)\varepsilon^{-1}$ – соответствующее им преобразование.

В результате подстановки (7) в (6) и выполнения стандартной процедуры приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях ε находим, что

$$\begin{cases}
v_1(x)C_{0x}(x, t) + C_{0t}(x, t) = 0, \\
v_2(x)U_{0x}(x, t) + U_{0t}(x, t) = 0, \\
v_3(x)W_{0x}(x, t) + W_{0t}(x, t) = 0, \\
c_0(x, 0) = c_0^0(x), c_0(x_*, t) = c_*(t), \\
u_0(x, 0) = u_0^0(x), u_0(x_*, t) = u_*(t), \\
w_0(x, 0) = w_0^0(x), w_0(x_*, t) = w_*(t),
\end{cases} \tag{8}$$

$$\begin{cases}
v_1(x)C_{ix}(x, t) + C_{it}(x, t) = g_i(x, t), \\
v_2(x)U_{ix}(x, t) + U_{it}(x, t) = \widehat{g}_i(x, t), \\
v_3(x)W_{ix}(x, t) + W_{it}(x, t) = \widehat{\widehat{g}}_i(x, t), \\
c_i(x, 0) = 0, c_i(x_*, t) = 0, \\
u_i(x, 0) = 0, u_i(x_*, t) = 0, \\
w_i(x, 0) = 0, w_i(x_*, t) = 0,
\end{cases} \tag{9}$$

где $g_i(x, t) = a(x, t)C_{i-1xx}(x, t) - a_x(x, t) \sum_{k=0}^{i-1} \sum_{m=0}^{i-1-k} C_k(x, t)U_m(x, t)W_{i-1-k-m}(x, t)$,

$$\widehat{g}_i(x, t) = b(x, t)U_{i-1xx}(x, t) +$$

$$+ b_1(x, t) \sum_{k=0}^{i-1} C_k(x, t)U_{i-1-k}(x, t) - b_2(x, t) \sum_{k=0}^{i-1} U_k(x, t)W_{i-1-k-m}(x, t),$$

$$\widehat{\widehat{g}}_i(x, t) = d(x, t)W_{i-1xx}(x, t) + d_1(x, t) \sum_{k=0}^{i-1} \sum_{m=0}^{i-1-k} C_k(x, t)U_m(x, t)W_{i-1-k-m}(x, t), \quad (i = \overline{1, n}).$$

Таким образом:

$$\begin{aligned}
C_0(x, t) &= \begin{cases} C_*(t - f(x)), & t \geq f(x), \\ C_0^0(f^{-1}(f(x) - t)), & t < f(x), \end{cases} \\
U_0(x, t) &= \begin{cases} U_*(t - \widehat{f}(x)), & t \geq \widehat{f}(x), \\ U_0^0(\widehat{f}^{-1}(\widehat{f}(x) - t)), & t < \widehat{f}(x), \end{cases} \\
W_0(x, t) &= \begin{cases} W_*(t - \widehat{\widehat{f}}(x)), & t \geq \widehat{\widehat{f}}(x), \\ W_0^0(\widehat{\widehat{f}}^{-1}(\widehat{\widehat{f}}(x) - t)), & t < \widehat{\widehat{f}}(x), \end{cases}
\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
C_i(x, t) &= \begin{cases} \int_{x_*}^x v_1^{-1}(s) g_i(s, f(s) + t - f(x)) ds, & t \geq f(x), \\ \int_0^t g_i(f^{-1}(h + f(x) - t), h) dh, & t < f(x), \end{cases} \\
U_i(x, t) &= \begin{cases} \int_{x_*}^x v_2^{-1}(s) \widehat{g}_i(s, \widehat{f}(s) + t - \widehat{f}(x)) ds, & t \geq \widehat{f}(x), \\ \int_0^t \widehat{g}_i(\widehat{f}^{-1}(h + \widehat{f}(x) - t), h) dh, & t < \widehat{f}(x), \end{cases} \\
W_i(x, t) &= \begin{cases} \int_{x_*}^x v_3^{-1}(s) \widehat{\widehat{g}}_i(s, \widehat{\widehat{f}}(s) + t - \widehat{\widehat{f}}(x)) ds, & t \geq \widehat{\widehat{f}}(x), \\ \int_0^t \widehat{\widehat{g}}_i(\widehat{\widehat{f}}^{-1}(h + \widehat{\widehat{f}}(x) - t), h) dh, & t < \widehat{\widehat{f}}(x), \end{cases}
\end{aligned} \tag{11}$$

где $f(x) = \int_{x_*}^x \frac{ds}{v(s)}$, $\widehat{f}(x) = \int_{x_*}^x \frac{ds}{v_1(s)}$, $\widehat{\widehat{f}}(x) = \int_{x_*}^x \frac{ds}{v_2(s)}$ – время прохождения частицей расстояния от точки x_* к точке x ; f^{-1} , \widehat{f}^{-1} , $\widehat{\widehat{f}}^{-1}$ – функции, обратные соответственно f , \widehat{f} , $\widehat{\widehat{f}}$ относительно переменной x .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Объектом исследования выбран ПВХ марки С-65 и ПВХ марки ПШ [6]. Образцы для экспериментов изготавливали в T - p режиме при $p = 10^7$ Па и $T = 403$ К в виде дисков толщиной $(20-22) \cdot 10^{-6}$ м и диаметром $6 \cdot 10^{-2}$ м. Электрические свойства ПВХ и ПВХ изучали соответственно Госстандарту 64332-71 и 25209-82. Источником β^- -излучения служил ${}_{91}\text{Pa}^{234}$ (UX_2) с верхней границей энергетического спектра $W = 2,32$ МеВ (80 %), а также частиц с энергией $W = 1,50$ МеВ (13 %) и 0,60 МеВ (7 %). Образцы сначала облучали, изменяя энергию β^- -частиц в диапазоне (1–6) W на протяжении 1–3 часов, с последующим исследованием временной зависимости силы тока проводимости при $\overline{E} = 2,5 \cdot 10^6$ В/м (при наличии и отсутствии источника радиации). Установлено [4], что в полимерах винилового ряда при воздействии ионизирующей радиации доминирует электронный тип проводимости. Исходя из этого согласно соотношению (11) определим зависимость величины $C_i(x, t)$ и силы тока I от времени нахождения системы в области действия β^- -излучения и его проникновения в образец.

На рисунке представлены результаты зависимости силы тока от времени пребывания ПВХ и ПВХ в электрическом поле напряженности \vec{E} в случае предварительного облучения образца на протяжении одного и трех часов. Согласно [6] полученные результаты легко объяснить при рассмотрении времени релаксации τ как среднего времени свободного пробега электрона проводимости между последовательными неупругими столкновениями их с элементами структуры полимерной матрицы. При этом [7]:

$$\zeta = \frac{e\tau}{m^*},$$

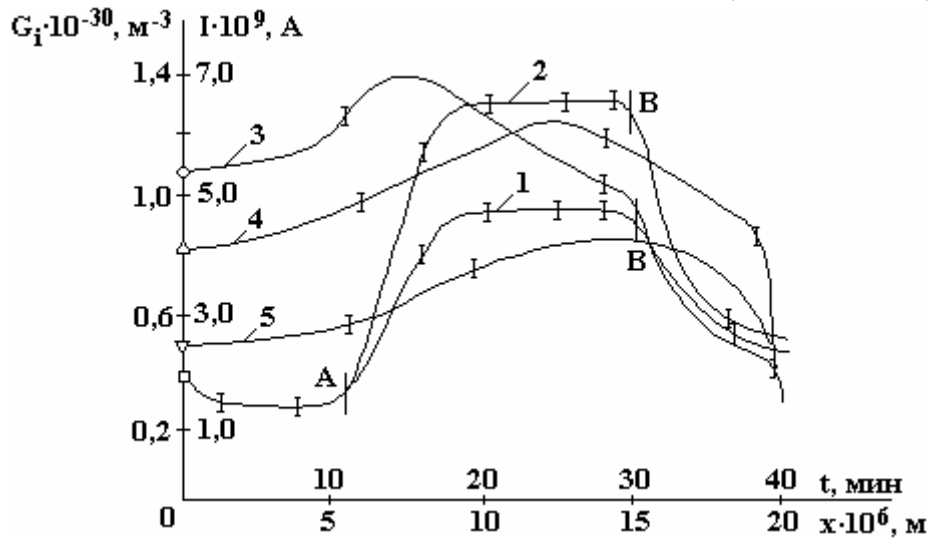
где ζ – подвижность заряда, e – заряд, m^* – эффективная масса. Установлено, что для согласования с экспериментом $\tau \approx 10^{-12}$ с (или меньше), что отвечает длине свободного пробега порядка $5 \cdot 10^{-9}$ м [8]. Однако непосредственные расчеты зонной структуры полимеров с насыщенными цепями в данное время отсутствуют [7]. Поэтому согласно установленным подходам считаем, что в гибкоцепных полимерах существуют два механизма переноса заряда: последовательные перескоки и тунелирование [1]. Если представить, что проводимость в длинноцепных полимерах обусловлена перемещением носителя заряда вдоль цепи главных валентностей средней длины l и последующим межмолекулярным перескоком на расстояние d , то общая подвижность $\zeta_{\text{общ}}$ будет определяться соотношением [3]:

$$\zeta_{\text{общ}} = \frac{d+l}{\left(\frac{d}{\zeta} + t_1 E\right)}, \quad (12)$$

где $t_1 = u_1^{-1} \exp \frac{\Delta E}{kT}$ [4]. Исходя из этого, величину $v(x)$ в соотношении (5) определяем как

$$v(x) = \zeta_{\text{общ}} \cdot E \quad (13)$$

при условии $l = \frac{1}{\sigma N_0} \sqrt{2 \ln \frac{E_{\text{max}}}{I}}$ [2], где $E_{\text{max}} = 2,32 \text{ MeB}$; $I \approx 13 \text{ eB}$; σ – сечение процесса взаимодействия; N_0 – концентрация рассеивающихся атомов вещества; $u_1^{-1} = \tau = \left(N_0 \int_{x_*}^x v(x) d\sigma(x) \right)^{-1}$.



Зависимость силы тока I от времени t в случае предварительного облучения ПВХ (1-1 час) и ПВХ (2-3 час); концентрации $C_i(x, t)$ электронов проводимости (3-5) после облучения ПВХ (3-3 час), ПВХ (4-3 час, 5-1 час) в момент времени t_1 (3) = 8 мин, t_2 (4) = 24 мин, t_3 (5) = 32 мин в фиксированных точках x_3 (3) = 0,5 x; x_4 (4) = 0,8 x; x_5 (5) = x; при $T = 293 \text{ K}$. А, В – собственно наличие и отсутствие источника β -излучения

Если принять, что распределение ловушек описывается соотношением (1), а число возбужденных ионов составляет $W = W_0 \exp(-\Delta E / kT)$, где ΔE – изменение энергии в возбужденном состоянии [1], тогда в первом приближении вероятность взаимодействия электронов с ионами и ловушками [1] запишем в виде

$$\alpha_* = \frac{1}{t} [\alpha_e \cdot \alpha_u \cdot \alpha_w] = \frac{1}{t} \pi^{-3} \sigma_c^{-1} \left(\frac{E_{\text{max}}}{E_{d_e}} - 1 \right)^{-1} \cdot \sigma_u^{-1} \left(\frac{E_{\text{max}}}{E_{d_e}} - 1 \right)^{-1} \cdot \sigma_w^{-1} \left(\frac{E_{\text{max}}}{E_{d_w}} - 1 \right)^{-1}, \quad (14)$$

где E_d – энергия образования носителя заряда.

Установим начальные и граничные условия. Пусть при $x^*=0$, $x^*=2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ имеем равномерную сетку разбивки $x_i = x_* - \frac{i}{20}$ ($i=0, 20$). Распределение концентраций $C(x, t), U(x, t), W(x, t)$ при величине малого параметра $\varepsilon = 10^{-2}$ и коэффициенте поглощения μ_i для начальных условий в случае электронов проводимости, обусловленных действием β^- -излучения, составляет величину $C_0^0(x) = n_0 + N_\beta$, где n_0, N_β – концентрация свободных электронов и β^- -частиц соответственно.

Пусть $n_0 \ll N_\beta$, то есть $C_0^0(x) \cong N_\beta k$: при граничных условиях $C_*^{(t)}(x) \cong N_\beta k e^{-\frac{t}{\tau}}$; $C^*(t) \cong N_\beta k_1 (1 - e^{-\mu x})$, где $k = (1 - e^{-\mu x})(1 + \beta)(1 - \gamma)$; $k_1 = k e^{-\frac{t}{\tau}}$; β – коэффициент ионизации атомов ПВХ, ПVB; γ – коэффициент рекомбинации носителей при заданных функциях $\nu(x)$ и $\alpha(x, t)$.

Подставляя соответствующие значения величин для электронов проводимости в соотношение (11), предварительно разложив функцию $\exp(-\mu x)|_{x \leq l}$ в ряд с точностью до первых двух членов сходящегося ряда, получаем

$$C_i(x, t) \cong N_\beta k_1 \mu x \Big|_0^a + k C_0^0(x, t), \quad t < f(x),$$

$$C_i(x, t) \cong N_\beta k_1 \frac{\sigma N_0}{4 \sqrt{2 \ln \frac{E_{\max}}{E_d}}} \mu x^2 \Big|_a^b + k C_*(x, t), \quad t \geq f(x).$$

На рисунке представлены также результаты изменения во времени и в фиксированных точках x_i образцов ПВХ и ПVB концентрации электронов проводимости, которые образовались в системе, предварительно подвергнутой действию β^- -излучения.

Заклучение

Методом асимптотического приближения проведен анализ процессов образования и взаимодействия носителей заряда в гибкоцепных полимерах под действием β^- -излучения. Изменяя концентрации электронов, ионов, ловушек с помощью радиационного поля, можно направленно регулировать электрические свойства систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доул Г. Радиационная химия макромолекул. М., 1978.
2. Гольданский В.И., Ениколопов Н.С. Радиационная химия полимеров / Под ред. В.Х. Карпова. М., 2002.
3. Тер-Микоелен М.Л. Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. М., 2003.
4. Слэтр Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., 1989.
5. Бомба А.Я. Про аксіоматичний метод розв'язання однієї задачі масопереносу при фільтрації в пористому середовищі // Укр. матем.журнал. 1982. Т.4. № 4. С. 493–496.
6. Роголя А.М., Колупаєв Б.Б., Шилов В.В. Дослідження поглинання бета-випромінювання гетерогенними системами на основі гнучколанцюгових полімерів // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2004. № 10. С. 98–101.
7. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаєв Б.С. Молекулярная кибернетика. Львов, 1990.
8. Колупаєв Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем. Львов, 1980.

Поступила 10.02.06

Summary

The phenomenological equation of balance which describes change in space and time of concentration of carriers of a charge created in polyvinylchlorid (PVC) and poly(vinyl butyral) (PVB) under action β^- -radiations is offered. The algorithm asymptotic approximation of the decision of the given equation presence of action of an external electric field and reactions recombination i -carriers of a charge is created. Results of researches are resulted.