

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ β^- - ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

*Национальный университет им. Тараса Шевченко,
пр. Глушкова, 6, г. Киев, UA-03127, Украина*

Введение

Законы, определяющие процессы поглощения излучений высокой энергии, установлены [1], где описаны физические теории [2], лежащие в их основе. Однако они в основном касаются модельных систем, а для реальной полимерной композиции их использование, как правило, затруднено. Особенно это касается линейных гибкоцепных полимеров, типичным представителем которых является поливинилхлорид (ПВХ). Для таких систем на основе экспериментальных данных выявлено лишь небольшое число физико-химических процессов, которые могут вносить вклад в механизм радиационных эффектов, влияющих на свойства материала. Как научный, так и прикладной интерес представляют исследования влияния β^- -излучения на процессы переноса, поскольку движение β^- -частиц через полимер прерывается большим числом четко разграниченных в пространстве последовательных актов возбуждения элементов структуры системы. Характерно, что каждый из них может представлять собой один индивидуальный молекулярный процесс или группу [3]. При этом в наиболее общем случае, если дефекты структуры, образованные под действием β^- -излучения, рождаются не равномерно по объему системы, тогда в результате их диффузионного движения происходят изменения макроскопических свойств материала. Сами дефекты могут проникать в ранее бездефектную часть матрицы, изменяя профиль их распределения. Следовательно, описание процесса диффузии должно включать микроскопическую, динамическую и кинетическую части [4].

С этих позиций будем рассматривать ПВХ-систему, содержащую β^- -частицы, собственно электроны (e), “дырки”, ионы (p), ловушки (c), бидефекты вида: рождения пар электрон-ион, электрон-ловушка, захват частицы без рекомбинации и с электрон-ионной рекомбинацией. Следует подчеркнуть, что при этом учтена также дрейфовая составляющая подвижности носителей заряда под действием внешнего электрического поля, обуславливающего возникновение в системе тока проводимости.

Экспериментальная часть

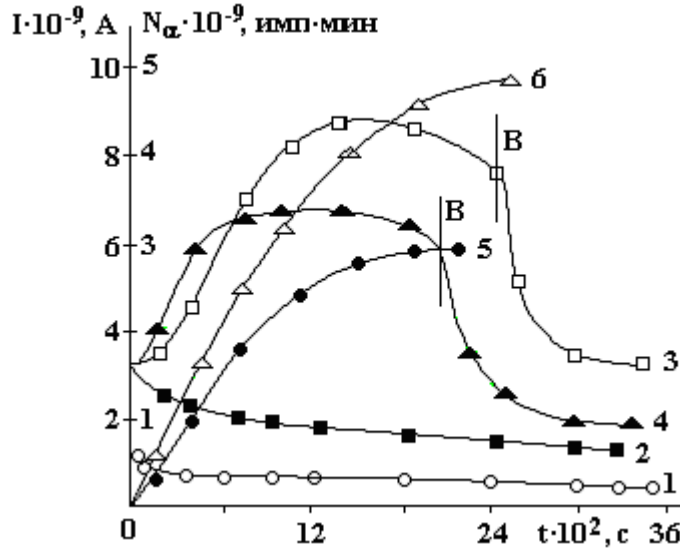
Объектом исследования был выбран ПВХ суспензионной полимеризации марки С-65, очищенный переосаждением из раствора с ММ $1,4 \cdot 10^5$ [5]. Образцы для исследований готовили в Т-р режиме при $P = 10^7$ Па и $T = 403$ К в виде дисков толщиной $(13-14) \cdot 10^{-6}$ м и диаметром $6 \cdot 10^{-2}$ м. Электрические свойства ПВХ исследовали согласно ГОСТу 64332 – 71 и 25209 – 82. Источником β^- -излучения служил ${}_{91}\text{Pa}^{234}$ (IX_2) с верхней границей энергетического спектра $W = 2,32$ МэВ (80 %), а также β^- -частиц с энергией $W = 1,50$ МэВ (13 %) и $0,60$ МэВ (7 %). Образцы первоначально облучали, изменяя энергию β^- -частиц в диапазоне $(1 \div 6)$ W в течение 1 часа с последующим исследованием временной зависимости силы тока проводимости при $E = 2,5 \cdot 10^6$ В/м при наличии и отсутствии источника радиации.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены результаты исследования временной зависимости величины силы тока проводимости I исходного и подверженного действию β^- -излучения ПВХ. Величина I исходного ПВХ указывает на низкую концентрацию и незначительную подвижность свободных носителей заряда [6]. В то же время в случае предварительного облучения образцов ПВХ, а также в зависимости от величины интенсивности потока β^- -частиц, наблюдается нелинейное и более интенсивное изменение величины силы тока в цепи. Характерно, что при этом, по мере увеличения дозы облучения ПВХ, временной интервал перехода зависимости $I = f(t)$ в область “плато” возрастает (см. рисунок). Для анализа полученных экспериментальных результатов рассмотрим кинетику процесса взаимодействия β^- -излучения с ПВХ с учетом диффузионного и дрейфового механизмов переноса заряда:

$$\begin{cases} \frac{\partial C^e}{\partial t} = \ddot{A} \frac{\partial^2 C^e}{\partial x^2} + \xi^e \frac{\partial C^e}{\partial x} + \mu_e^c \ddot{A}^e C^e C^c + \mu_e^c \ddot{A}^e (C^e - C^p)^2 + K_e^p \\ \frac{\partial C^p}{\partial t} = \ddot{A}^p \frac{\partial^2 C^p}{\partial x^2} + \xi^p \frac{\partial C^p}{\partial x} + \mu_e^p \ddot{A}^p (C^p - C^e)^2 + K_e^p \\ \frac{\partial C^c}{\partial t} = \ddot{A}^c \frac{\partial^2 C^c}{\partial x^2} + \mu_e^c \ddot{A}^c C^e C^c + K_e^c \end{cases} \quad (1)$$

Параметры: C – концентрация; D – коэффициент диффузии; K – рождение пар электрон-ион, электрон-ловушка; μ – коэффициент рекомбинации; ξ – скорость дрейфа носителей заряда. Объяснение слагаемых: $\mu_e^c \ddot{A}^c C^e C^c$ – захват частиц без рекомбинации; $\mu_e^p \ddot{A}^p (C^e - C^p)^2$ – электрон-ионная рекомбинация.



Временная зависимость силы тока при β^- -облучении ПВХ:
 1 – 0 МэВ; 2 – 2,32 МэВ 1 час; 3 – то же при 13,92 МэВ; 4 – 2,32 МэВ 1 час при последующем облучении; В – β^- -источник выключен; 5, 6 – $C_{0e}(t)_{|x_1; x_2}$ при $x_2 > x_1$

Рассматривая одномерную модель ПВХ в виде линейной цепочки Кирквуда-Райзмана [7], можно говорить об энергетическом уровне β^- -частицы, взаимодействующей с атомами полимерной матрицы. Это обусловлено тем, что в спектральное разложение поля, создаваемого движущей со скоростью v β^- -частицей на расстоянии r от ее пути, входят главным образом частоты ω порядка v/r [8]. Ионизацию же атомов ПВХ могут производить компоненты поля с частотами $\omega \geq \omega_0$, где ω_0 – некоторая средняя частота, отвечающая движению большинства электронов в атоме. Поэтому β^- -частица будет взаимодействовать одновременно со многими атомами и в случае $W \gg I$, где I – средняя энергия ионизации для большинства электронов в атоме, ионизовать их. Образованные при этом электроны, дырки и ионы за счет вторичного взаимодействия со структурными элементами ПВХ будут терять свою энергию. Амплитуда их колебаний будет периодически затухать и изменяться при переходе β^- -частицы от одного атома ПВХ к другому. Поскольку под действием β^- -излучения в полимере также образуются различные дефекты структуры, создающие потенциальный барьер, препятствующий движению созданного β^- -частицей заряда, наблюдается изменение величины длины его свободного пробега. Так, с учетом теплового движения атомов ПВХ, наличия внешнего электрического поля \vec{E} , величины и количества дефектов, β^- -частицы и порожденные ими в результате взаимодействия с полимером носители заряда будут испытывать рассеяние, изменяя при этом величину скорости направленного движения. Кроме того, в соотношении (1) учтено, что β^- -частицы при взаимодействии с атомами ПВХ могут превращаться в ионы, а электроны захватываться ловушками [9]. При этом установлено, что захват ловушками носителей заряда определяется расположением молекулярных цепей, а константа скорости процесса пропорциональна частоте, с которой происходит молекулярное движение [10]. С учетом рассмотренных выше предположений решение системы уравнений (1) представим в виде плоских волн:

$$C_e = C_{0e} \exp(-\alpha x) \cdot \exp j\omega_e \left(t - \frac{x}{v_e} \right); C_p = C_{0p} \exp(-\beta x) \cdot \exp j\omega_p \left(t - \frac{x}{v_p} \right);$$

$$C_c = C_{0c} \exp(-\gamma x) \cdot \exp j\omega_c \left(t - \frac{x}{v_c} \right),$$

где $\alpha, \beta, \gamma, v_e, v_p, v_c, \omega_e, \omega_p, \omega_c$ – коэффициенты поглощения, характеризующие необратимые потери энергии, скорости и частоты соответствующих носителей заряда в ПВХ.

В результате стандартной процедуры уравнивания коэффициентов для действительной и мнимой частей получаем

$$\ddot{A}^e = \frac{v_e + \xi_e}{2\alpha}; \ddot{A}^p = \frac{v_p + \xi_p}{2\beta}; \ddot{A}^c = \frac{v_c + \xi_c}{2\gamma}. \quad (2)$$

Поскольку величина амплитуды носителей заряда меняется при их переходе от одного атома ПВХ к другому, то на длине элемента макромолекулы должно укладываться целое число длин волн. Так, в случае электрона проводимости его волновое число $k = \frac{1}{\lambda}$, где λ – длина волны как основной параметр состояния и скорость [8]

$$v_e = \frac{hk}{m} = \frac{h}{2am}, \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, a – расстояние между атомами цепи макромолекул, m – масса электрона. Согласно теории удельных ионизационных потерь энергии [11] следует, что электрон не может покинуть атом под действием пролетающей мимо него β^- -частицы, если время действия силы на электрон со стороны этой частицы больше периода обращения электрона по орбите в атоме. Равенство времени действия силы и периода обращения электрона соответствует резонансу, при котором даже сравнительно слабая сила приводит к большой амплитуде колебаний электрона [3]. Под действием этой силы электрон может покинуть атом ПВХ. Исходя из модельных теорий [7], представим ПВХ в виде “ожерелья” с линейными размерами между атомами мономерного звена (C–C) $1,54 \cdot 10^{-10}$ м; (H–H) $1,08 \cdot 10^{-10}$ м и (H–Cl) $1,74 \cdot 10^{-10}$ м.

Согласно [1] в случае электронов значения ω_e (H–H), ω_e (C–C), ω_e (H–Cl) соответственно составляют величину $(1,6; 4,0; 7,4) \cdot 10^{16} \text{с}^{-1}$. Исходя из соотношения (3) находим, что значения v_e (H–H), v_e (C–C), v_e (H–Cl) соответственно равны $(3,0; 2,3; 2,1) \cdot 10^6 \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, а величины ξ_e (H–H), ξ_e (C–C), ξ_e (H–Cl) при $E = 2,5 \cdot 10^6$ В/м составят $(2,5; 2,1; 1,8) \cdot 10^2 \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$. Поскольку $v_e \gg \xi_e$, согласно соотношению

$$\text{нию (1) находим, что } \alpha = \frac{\omega_e}{v_e}; \beta = \frac{\omega_p}{v_p}; \gamma = \frac{\omega_c}{v_c} \quad \text{и исходя из (2):}$$

$$\ddot{A}_{\text{H-H}}^e = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{г}^2 \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}; \ddot{A}_{\text{C-C}}^e = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{г}^2 \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}; \ddot{A}_{\text{H-Cl}}^e = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{г}^2 \cdot \tilde{\text{н}}^{-1}.$$

Если принять граничные условия для β^- -излучения в виде: поток β^- -частиц в количестве N_0 попадает на поверхность образца ПВХ и создает начальную концентрацию носителей заряда N_{0e}, N_{0p}, N_{0c} , то есть при $x = 0$ диффузия и дрейф носителей заряда начались одновременно в момент времени

$$t = 0, \text{ тогда } C_{0e}(x) = N_{0e} \exp\left(-\frac{v_e + \xi_e}{2\ddot{A}^e} x\right), \text{ или если } \xi_e \ll v_e, \text{ то:}$$

$$C_{0e}(x) = N_{0e} \exp\left(-\frac{0,5x^2}{\ddot{A}^e t}\right)_{v_e \gg \xi_e}. \quad (4)$$

Рассуждая аналогично, находим, что:

$$C_{0p}(x) = N_{0p} \exp\left(-\frac{0,5x^2}{D^p t}\right); C_{0c}(x) = N_{0c} \exp\left(-\frac{0,5x^2}{D^c t}\right). \quad (5)$$

Следовательно, в ПВХ под действием β^- -излучения могут сосуществовать параллельно несколько потоков диффузионных носителей заряда. Проведенные расчеты показали, что, поскольку на ионизацию атомов H, Cl, C требуется энергия порядка 13 эВ при общих потерях энергии β^- -излучения на пути свободного пробега ($8 \cdot 10^{-11}$ м), количество ионизированных атомов ПВХ составляет $4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-3}$.

Расчет величины тока, обусловленного пространственным зарядом, образованным за счет захвата электронов в ловушках, затруднен, поскольку в случае ПВХ ни один из трех основных типов ловушек [1] полностью еще не исследован. На рисунке представлены профили распределения электронов, определенные согласно соотношению (4). Характер изменения концентрационной зависимости электронов проводимости во времени, возникших в результате взаимодействия β^- -частицы с атомами ПВХ, представлен на рисунке. Так, в диапазоне $0 \leq t \leq 2,4 \cdot 10^3$ с величина $C_{0e}(t) \Big|_{x_i}$ нелинейно возрастает, стремясь к области «плато» N_{0e} при $t \rightarrow \infty$. Прекращение облучения ПВХ β^- -частицами сопровождается постепенным нелинейным уменьшением величины силы тока в цепи. При этом различие в величине тока для образцов, облученных в течение 1 часа β^- -частицами энергии W и $6W$, сохраняется, равно как и закон (4) изменения концентрации свободных электронов, появление которых обусловлено действием β^- -излучения. При этом составляющая электронной проводимости ПВХ доминирует над ионной проводимостью в случае облучения ПВХ β^- -частицами энергии (2,32–13,92) МэВ.

Приведенные данные позволяют прогнозировать свойства ПВХ, обусловленные движением электрических зарядов, образованных в результате взаимодействия β^- -излучения с веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Друкaрев Г.Ф. Теория столкновений электронов с атомами и молекулами. М., Наука, 1978.
2. Chistophoron L.G. Electron Molecule Interaction and Their Application. Academ. Press. New York, 1984.
3. Позднев С.А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. В. 5 (11). С. 1051–1072.
4. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., Мир, 1964.
5. Колупаев В.С., Бордюк Н.А., Волошин О.М., Липатов Ю.С. The frequency spectrum of the structure elements of filled poly(vinylchloride) // J. Polym. Mater. 1995. № 12. P. 143–149.
6. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Е.Н. Зильбермана. М., Химия, 1968.
7. Бириштейн Т.Н., Птицын О.Б. Конформация макромолекул. М., Наука, 1964.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1975.
9. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев В.С. Молекулярная кибернетика. Л., Свит, 1990.
10. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Влияние специфических взаимодействий полимер – растворитель на фазовые переходы в растворах полимеров // Высокомолек. соед. 1969. А11. С. 323–328.
11. Коптелов А.А. Калориметрический метод исследования радиационно-химических процессов в конденсированных средах // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157 – 160.

Поступила 02.09.05

Summary

The process of interplay β^- -radiation with polyvinylchloride is reviewed. With the registration, that the system of diffusing fragments is in an external potential field, the drift of carriers of charges sharing in creation of a conduction current is parsed also. The motion of charges derivated as a result of the interplay β^- -radiation with PVC, is submitted as a distributed damped wave. The dominating type of conductivity PVC is under operating β^- -radiation of energy (2,32–13,92) MeV.