

ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИАЦИИ НА СПЕКТР ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, Az1143, Республика Азербайджан,
musafir_g@rambler.ru, rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Известно [1–4], что диэлектрические материалы способны эффективно накапливать инжектируемый облучением электрический заряд. При воздействии ионизирующего излучения на полимеры в них постепенно накапливаются продукты радиолиза – «собственные» примеси, и одновременно за счет инжекции и перераспределения носителей формируются электрические заряды, которые разрушают материалы, создают электромагнитные помехи, приводят к ряду других опасных и нежелательных явлений. Все более широкое использование полимерных диэлектриков и композитов на их основе в качестве высоковольтных электроизоляционных материалов на атомных электростанциях и реакторах, в кабельной технике [5, 6], а также электроактивных элементов (тонкопленочные транзисторы, органические фотоэлементы, светодиоды и т.д.) в приборах и устройствах современной диэлектроники [7, 8], в том числе в системах электропитания спутников и космических кораблей в условиях воздействия радиации, диктует необходимость исследования их электризации, определения возможности и условий применения.

В свете интенсивно развиваемых в настоящее время теоретических представлений о радиационных дефектах, процессе радиационной электризации полимеров представляют интерес исследования зависимости величины и процесса накопления объемного заряда от условий облучения и электрофизических свойств облучаемых материалов, а также роли дисперсных наполнителей в процессах накопления и релаксации заряда.

Для идентификации, определения параметров и концентрации заряженных радиационных дефектов в диэлектриках, облученных частицами высоких энергий, широко применяют методы диэлектрической спектроскопии. Наиболее чувствительным, эффективным и удобным среди них является метод термостимулированного тока (ТСТ) [9].

Поэтому в данной работе с помощью ТСТ изучены накопление и релаксация заряда в образцах полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и композитах, наполненных дисперсными оксидами Cu_2O и BaO до 5% об.

Некоторые аспекты теории метода ТСТ.

Метод ТСТ включает в себя поляризацию образца диэлектрического материала при данной температуре T_n , быстрое охлаждение и измерение тока короткого замыкания возбужденного диэлектрика при равномерно повышающейся температуре. Термостимулированный ток как функция температуры имеет характерную форму в зависимости от типа диэлектрика, скорости подъема температуры и условий его возбуждения. Анализ этих токов дает информацию о захвате и транспорте носителей заряда, а также релаксации полярных групп в полимерах.

Если образец диэлектрика поляризован при температуре T_n , то у него имеется остаточная поляризация с поляризованностью P_0 . При увеличении температуры по линейному закону во времени разрядный термостимулированный ток, обусловленный изменением поляризации, определяется выражением

$$I = \frac{P_0}{\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{d\tau}\right), \quad (1)$$

где τ - время релаксации. Площадь под кривой тока короткого замыкания в области пика тока депольаризации характеризует величину заряда, накопленного образцом, и определяется как

$$Q = \int_0^{\infty} Idt. \quad (2)$$

Релаксация, обусловленная локальным движением полярных групп, может быть написана в виде

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

где τ_0 – постоянное число, U – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура. При переходе от временной зависимости к температурной выражение (1) для тока ТСТ, обусловленного дипольной поляризацией с единственным временем релаксации, дается следующим выражением [11]:

$$I(T) = \frac{N\mu^2 E}{3KT_p} [\tau_0 \exp(U/kT)]^{-1} \exp \left\{ -\int_{\tau_0}^T [\beta \tau_0 \exp(U/kT')]^{-1} dT' \right\}, \quad (4)$$

где N – плотность диполей, μ – дипольный момент, E – пропорциональное поляризующему полю локальное поле, β – скорость нагрева.

Дифференцируя уравнение (4), получаем условие для температуры максимума ТСТ:

$$T_m = \left[\frac{U}{k} \beta \tau_0 \exp \frac{U}{kT_m} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

На начальном участке кривые термостимулированного тока не зависят от вида пространственного распределения объемного заряда и от характера кинетики релаксационного процесса и имеют вид

$$I(T) = I_0 \exp \left(-\frac{U}{kT} \right). \quad (6)$$

Из (6) следует, что начальный участок ТСТ в координатах Аррениуса линейризуется $\left(\ln I = \text{Const} - \frac{U}{kT} \right)$ и наклон этой прямой (U/K) позволяет рассчитывать энергию активации, а пересечение этой прямой с осью ординат – эффективный частотный фактор электрически активных дефектов.

В предположении, что повторного захвата носителей не происходит и величина сечения захвата не зависит от температуры, глубину ловушки по отношению ко дну зоны проводимости, из соотношений (5), (6) можно найти

$$U \approx 23 kT_m. \quad (7)$$

Из-за наличия указанных выше ограничений равенство (7) можно использовать лишь для грубых оценок глубины ловушек.

Если теория метода токов ТСТ дипольных дефектов разработана достаточно хорошо, то для радиационных дефектов теоретические модели содержат довольно грубые приближения, такие, например, как предположение о прямоугольном распределении объемного заряда, учет либо только диффузионной компоненты плотности тока, либо только дрейфовой. Это связано с тем, что феноменологическая модель накопления и переноса объемного заряда основана на нелинейной системе уравнений типа Фоккера-Планка и Пуассона, аналитическое решение которой получено только для изотермической релаксации [10].

Приближенные аналитические выражения для ТСТ позволяют установить связь между параметрами электрически активных дефектов и положением, величиной, а также формой соответствующего пика ТСТ. В связи с этими большинство способов обработки экспериментального спектра ТСТ сводится к определению положения и интенсивности пика ТСТ.

Экспериментальная часть. Ненаполненные пленочные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) были получены из порошкового ПЭВП марки 20806-024, а композиты на его основе – из гомогенной смеси порошков ПЭВП и добавок окиси меди (Cu_2O) и бария (BaO) методом «горячего» прессования с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 433К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка: быстрое охлаждение в смеси вода-лед. Размер частиц добавок составлял менее 50 мкм. Образцы для испытаний представляли собой пленки диаметром 40 мм и толщиной (150 ± 10) мкм. Надежный электрический контакт электродов обеспечивался применением прессованных электродов диаметром 30 мм из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Электриза-

цию образцов осуществляли путем воздействия на них коронного разряда и гамма-квантов ^{60}Co . В первом случае зарядку образцов со стороны неметаллизированной поверхности осуществляли отрицательной короной при напряжении 7 кВ посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 1 см от поверхности образца (время зарядки – 300 с). Сразу же после поляризации измеряли ТСТ. Для этого поляризованные образцы помещали между двумя электродами из нержавеющей стали в обогреваемую измерительную ячейку. Система образец–электроды защищена от электрических помех с помощью экрана. Электроды соединяли с электрометрическим усилителем У5-11, к выходу которого подключали двухкоординатный самописец, на нем в координате X-Y записывается изменение тока, возникающего в цепи, замыкающей электроды, в зависимости и от температуры. Запись термостимулированных токов в диапазоне 293–413К проводили при линейном росте температуры со скоростью 2,5 град/мин.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры ТСТ на основе ПЭВП, подвергнутого коронному разряду (кривая 1, короноэлектрет), гамма-радиации (кривая 2, радиоэлектрет), а также предварительно облученных образцов γ -квантами на воздухе при последующей электризации на воздухе в условиях действия коронного разряда (кривая 3). Из рисунка видно, что электреты из ПЭВП являются моноэлектретами с электронной объемно-зарядовой поляризацией, спектры их ТСТ имеют сходный характер, обнаруживают один-единственный пик при температуре 384–386К. Поскольку на этих образцах ток пика наблюдается в одной области, можно предположить, что ТСТ в основном связан с объемными ловушками, обусловленными свойствами полимерного материала. На самом деле эта область температуры соответствует плавлению кристаллической фазы ПЭВП (согласно данным метода дериватографического анализа), что свидетельствует о том, что при указанных условиях эксперимента в исследуемых пленках из ПЭВП захват зарядов (электронов), инжектированных в пленку из зоны действия короны и образованных после γ -радиации, происходит на межфазных границах аморфных и кристаллических фаз, что обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла-Вагнера). При температуре молекулярного течения $T_t \sim 383\text{K}$ начинается тепловое разрушение упорядоченных надмолекулярных образований, соответствующих кристаллической составляющей ПЭВП, и плавление кристаллитов регистрируется на спектре ТСТ в виде «высокотемпературного» пика [12]. Этот вывод подтверждается оценкой энергии активации ($\approx 0,764$ эВ) этого процесса, проведенной по методу температурного положения пика, так как известно, что определенное влияние на формирование объемного электрического заряда в облучаемых материалах оказывают примеси типа карбонильных (C=O) [11] и различные пероксидные группы [13], образующиеся в процессе γ -облучения и дающие мелкие или промежуточные уровни захвата, лежащие на глубинах до 1 эВ.

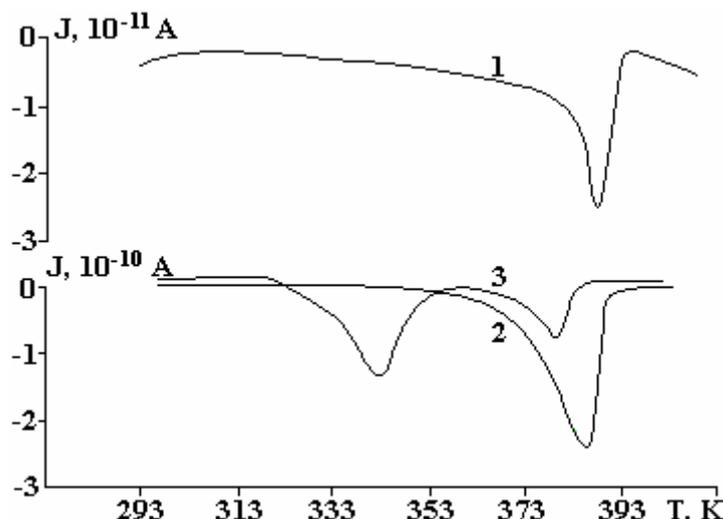


Рис. 1. Кривые ТСТ для ПЭВП, поляризованного в коронном разряде (1), γ -облученного (2) и предварительно облученного, а затем поляризованного в коронном разряде (3)

После воздействия коронного разряда на предварительно γ -облученные пленки ПЭВП на спектре ТСТ выделяются два пика – при 343 К и 378 К соответственно, причем максимальное значение тока низкотемпературного пика приблизительно в два раза больше, чем высокотемпературного (происходит заметное подавление этого пика). Наличие пика при 343 К указывает на то, что в исследуемых образцах присутствуют примеси типа карбонильных (C=O) и различные пероксидные группы, образующиеся в процессе γ -облучения и дающие мелкие или промежуточные уровни захвата, лежащие на глубинах до 1 эВ.

двух пленках из ПЭВП после γ -облучения преобладают низкоэнергетические ловушки и инжектированные из электрода при коронном разряде гомозаряды захватывались преимущественно ловушками (концы цепей, обрывки макромолекул, ненасыщенные связи), которые локализованы в поверхностных слоях пленки. Из этих ловушек носители зарядов высвобождаются при более низких, чем T_T , температурах. Характеристики короно- и радиоэлектретов на основе ПЭВП приведены в таблице. Из таблицы видно, что наибольший заряд ($6,58 \cdot 10^{-10}$ Кл), вычисленный по площади кривой тока короткого замыкания в области пика, накапливает облученный γ -квантами ПЭВП. Несмотря на то что воздействие коронного разряда на эти образцы приводит к незначительному уменьшению накопленного заряда до $5,48 \cdot 10^{-10}$ Кл, захват носителей заряда на низкоэнергетических ловушках обуславливает ухудшение стабильности короноэлектретов из предварительно облученных ПЭВП.

Аналогичные эксперименты проведены и для композитов ПЭВП, наполненных до 5% об. дисперсными оксидами Cu_2O и BaO . На рис. 2 представлены спектры ТСТ полиэтилена высокой плотности (кривая 1) и его композитов (кривые 2 и 3). Видно, что и в случае композитов носители зарядов были локализованы в объеме этих пленок на дефектах кристаллической структуры и высвободились в районе температуры T_T . Из рисунка также видно, что при практически неизменной температуре максимума ТСТ наполнение ПЭВП дисперсными оксидами приводит к существенному подавлению амплитуды ТСТ, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности образцов.

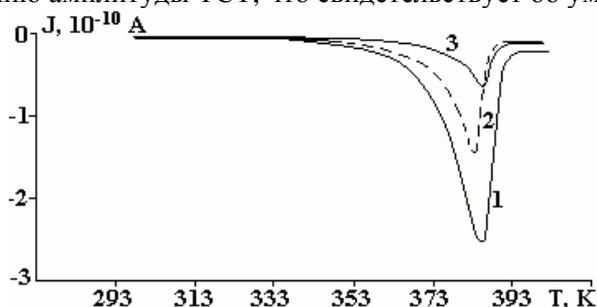


Рис. 2. Кривые ТСТ для ПЭВП (1), ПЭВП+5%об. Cu_2O (2) и ПЭВП+5%об. BaO (3), облученных дозой $5 \cdot 10^4 \text{Гр}$

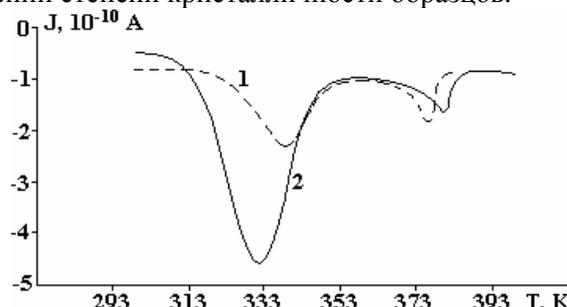


Рис. 3. Кривые ТСТ короноэлектретов из предварительно γ -облученных композитов ПЭВП+5%об. Cu_2O (1) и ПЭВП+5%об. BaO (2). $D = 5 \cdot 10^4 \text{Гр}$

Материал	Характеристики	Темп. максимума T_m К	Энерг. актив. U , эВ	Заряд Q , Кл
ПЭВП (короноэлектрет)		386	0,764	$4 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП (радиоэлектрет)		384	0,760	$6,58 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		343 (I пик) 378 (II пик)	0,678 0,748	$3,65 \cdot 10^{-10}$ $1,83 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. Cu_2O (радиоэлектрет)		381	0,754	$2,63 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. Cu_2O (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		339 (I пик) 376 (II пик)	0,671 0,744	$3,95 \cdot 10^{-10}$ $1,10 \cdot 10^{-10}$
ПЭВП+5% об. BaO (радиоэлектрет)		383	0,758	$8,04 \cdot 10^{-11}$
ПЭВП+5% об. BaO (электретирование в коронном разряде после предварительного облучения)		335 (I пик) 380 (II пик)	0,663 0,752	$1,32 \cdot 10^{-9}$ $9,5 \cdot 10^{-11}$

Наблюдаемые изменения в спектрах ТСТ предварительно облученных образцов ПЭВП после их электретирования в коронном разряде имеют место и для композитов на основе этих образцов

(рис. 3). На кривых ТСТ появляется низкотемпературный пик, температура максимума которого сдвигается в сторону более низких значений. Химическая природа наполнителя существенно влияет и на значение величины электретоного заряда. Как видно из рис. 3 и таблицы, композиты ПЭВП + 5% об. ВаО, предварительно подвергнутые γ -облучению, накапливают наибольший ($1,32 \cdot 10^{-9}$ Кл) заряд, основная часть которого локализуется главным образом на приповерхностных низкоэнергетических ловушках. Отношение зарядов Q_1 и Q_2 , вычисленное по площади соответствующих пиков, составляет приблизительно 14. Сравнительно большая способность композитов ПЭВП+5%об.ВаО накапливать электрические заряды связана с тем, что при одинаковых концентрациях наполнителя электропроводность композита с дисперсным наполнителем Cu_2O заметно больше, чем с ВаО [13].

Закключение. Установлено, что предварительное γ -облучение чистого ПЭВП и ПЭВП с включениями дисперсных оксидов Cu_2O и ВаО приводит к появлению на спектрах короноэлектретов дополнительного пика большей амплитуды и полуширины в районе 340К, резкому подавлению амплитуды высокотемпературного пика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Наука, 1982. 112 с.
2. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 269 с.
3. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалева Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 176 с.
4. Боев С.Г., Ушаков В.Я. Радиационное накопление заряда в твердых диэлектриках и методы его диагностики. М.: Энергоатомиздат, 1991. 236 с.
5. Новиков Г.К., Федчишин В.В. Электретный эффект и электрическая релаксация в полиолефинах, сшитых ультрафиолетовым излучением электрического газового барьерного разряда. Пластические массы. 2008. № 3. С. 44–47.
6. Ueno K., Uda I. and Tada S. Radiation-Crosslinked polyethylene for wire and cable applications. Radiat. Phys.Chem. 1991. Vol.37. No1. P. 89–91.
7. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic photoreceptors for xerography (Marsel Dekker, New York, 1993).
8. Pai D.M., Springett B.E. // Rev.Mod.Phys., 65, 163 (1993).
9. Горюховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
10. Медведев В.А. Теория токов термостимулированной деполяризации объемного заряда в облученных диэлектриках // Тезисы 6-й межд. конф. “Ядерная и радиационная физика”, 2007, Алматы, Казахстан. С. 414–415.
11. Chen St., Fouracre R.A., Banford H.M., Tedford D.J. The effects of gamma-irradiation on thermally stimulated current spectra in low-density polyethylene. Radiat. Phys. Chem. 1991. V. 37. No. 3. P. 523–530.
12. Пинчук Л.С., Корецкая Л.С., Кравцов А.Г., Шаповалов В.А., Александрова Т.И., Гольдаде В.А. Исследование фотостарения полиэтилена методами термостимулированных токов. Высокомолекулярные соединения. Б., 2003. Т. 45. № 2. С. 335–340.
13. Кулиев М.М., Исмайлова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами // Электронная обработка материалов. 2009. № 4. С. 51–54.

Поступила 31.03.10

Summary

An investigation has been made of permanent effects of γ - radiation on additive – free and doped with Cu_2O and ВаО high-density polyethylene (HDPE) using thermally stimulated current (TSC) techniques over the temperature range 293-413K. TSC spectra for corona – and radioelectret samples show a negative peak, centering around 378K is associated with the melting point of the material. The peak in the TSC spectrum in the low temperature region around 338K for samples dosed to $5 \cdot 10^4$ Gy and then corona poled is assigned to the release of homo-charge injected from the electrodes during polarization.