

# 聚三氟氯乙烯薄膜的辐照效应

关效圣

(辽宁大学物理系, 沈阳 110036)

解希顺

(东南大学物理系, 南京 210018)

**摘要** 测量了聚三氟氯乙烯薄膜受 X 射线辐照后电荷贮存能力发生的变化, 推导了辐照样品表面电位变化的公式。此外, 还发现大剂量辐照会引起薄膜样品熔点的降低。

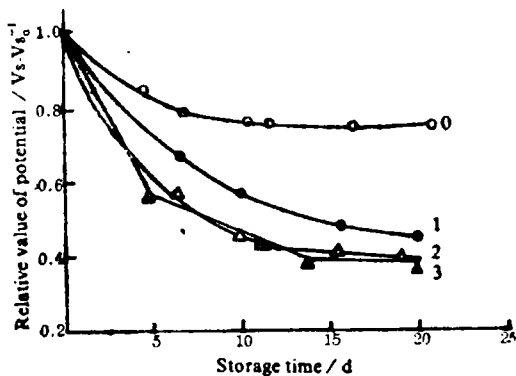
**关键词** 聚三氟氯乙烯, X 射线, 辐照效应, 差动扫描量热分析, 表面电位

聚三氟氯乙烯薄膜常被用于制作驻极体, 由于高分子材料对辐照的影响比较敏感, 本文研究该种薄膜受到 X 射线辐照后的性能变化。选用的样品为杜邦公司产品 (Do Punt, PCTFE), 厚度  $12.5 \mu\text{m}$ , 辐照在大功率转靶 X 射线管 (日本理学 D-Max, 12 kW) 上进行, 样品的差动扫描量热分析在系列热分析系统 (Perkin-Elmer) 上进行。样品的表面电位利用振动探头式表面电位仪 (日本 SP-216) 进行测量。

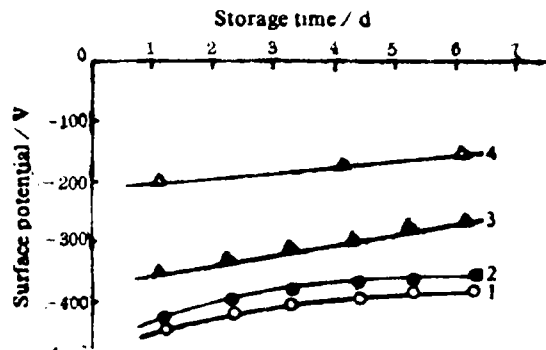
## 1 实验与结果

### 1.1 辐射功率的影响

将样品置于 X 射线管窗口处, 所用 X 射线波长为  $1.54 \times 10^{-10} \text{m}$  (Cu 靶, Ka 线), X 射线管输出功率由管电流调节, 管电压保持 30 kV。图 1 中 0 样品未受辐照, 1、2、和 3 样品辐照时间均为 10 min, 管电流  $I_1 = 50 \text{mA}$ ,  $I_2 = 100 \text{mA}$ ,  $I_3 = 150 \text{mA}$ , 辐照后的样品在空气中通过电晕极



**Fig 1.** Surface potential clecay with the stored time  
(0) virgin sample  
(1-3) irradiated sample



**Fig 2.** Results of different irradiation times  $t_r$   
 $V_p = -12 \text{kV}$ ,  $T_p = 150^\circ\text{C}$   
(1)  $t_r = 5 \text{min}$ ,  $V_g = -500 \text{V}$ ,  
(2)  $t_r = 15 \text{min}$ ,  $V_g = -500 \text{V}$ ,  
(3)  $t_r = 10 \text{min}$ ,  $V_g = -400 \text{V}$   
(4)  $t_r = 5 \text{min}$ ,  $V_g = -200 \text{V}$

收稿日期: 初稿 1993-05-24, 修改稿 1993-08-08

化形成驻极体。极化电压均为  $-10\text{ kV}$ ，控制栅压为  $-500\text{ V}$ ，极化在室温下进行。极化后的样品长期保存，图 1 所示为样品存贮时表面电位随时间的变化情况。

从图 1 可见，辐照样与未辐照样表面电位衰减情况明显不同，前者衰减较快。不同管电流辐照的样品表面电位衰减也有一些区别，管电流较小的辐照样电荷衰减慢一些。

## 1.2 辐照时间的影响

对于同样管电流、管电压，不同辐照时间的实验结果见图 2，图 2 中 1—4 号样品辐照管电流均为  $I_x = 100\text{ mA}$ ，管电压  $V_x = 30\text{ kV}$ 。测量发现，2 号样品比 1 号样品电荷衰减较快。比较图 1、2 还可知，高温下极化的样品电荷稳定性比常温极化时好。

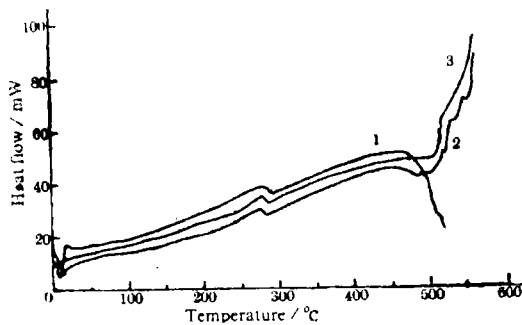


Fig 3. DSC spectra

- (1) unirradiated
- (2) irradiated for 20 min  
( $I_x = 50\text{ mA}$ ,  $V_x = 30\text{ kV}$ )
- (3) irradiated for 15 min  
( $I_x = 50\text{ mA}$ ,  $V_x = 30\text{ kV}$ )

## 1.3 DSC 测量

差动扫描量热分析(DSC Analysis)显示，未辐照样与辐照样 DSC 谱存在区别(见图 3)，大剂量辐照的 2、3 样品的熔点相近，分别为  $242.1^\circ\text{C}$  和  $243.4^\circ\text{C}$ ，但低于未辐照样 1 的熔点  $245.3^\circ\text{C}$ 。

## 1.4 先极化后辐照

若先将样品电晕极化，然后进行 X 射线照射，发现辐照使驻极体电荷迅速衰减。结果见图 4。此外还发现，经过辐照的样品击穿场强减小，易发生局部击穿。

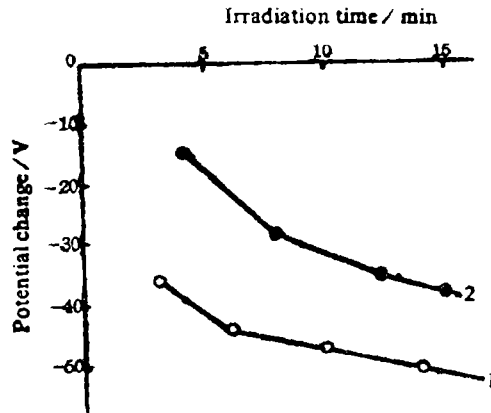


Fig 4. Changes of potential after irradiation

- (1)  $I_x = 50\text{ mA}$ ,  $V_x = 30\text{ kV}$
- (2)  $I_x = 30\text{ mA}$ ,  $V_x = 30\text{ kV}$

# 2 理论分析

## 2.1 电荷衰减因素

有机薄膜带电后的衰减原因是多样的，当极化后的样品开路放置时，衰减电流密度为<sup>[1]</sup>：

$$j(t) = \mu\rho(tE)(t) + \sigma \cdot E(t) + \frac{\epsilon\epsilon_0 \partial E(t)}{\partial t} \quad (1)$$

式中  $\sigma$  为样品电导率， $\mu$  为注入电荷迁移率，当样品以 X 射线辐照后，由于在介质内部引起激发和缺陷，引起  $\sigma$  的加大<sup>[2]</sup>，这样(1)式中的欧姆衰减项  $\sigma E(t)$  增加，导致电位下降较快，这与图 1 一致。又由经验公式<sup>[1,3]</sup>有：

$$\sigma = K\sigma_0 I^\Delta, \quad 0.5 \leq \Delta \leq 1 \quad (2)$$

式中  $K$  为常数,  $I$  为辐照剂量率,  $\sigma_0$ 、 $\sigma$  分别为辐照前后样品的电导率。由(2)式知, 先极化后辐照的样品随着  $X$  射线管电流的加大(对应于辐照剂量率的增加), 电位减少值增加, 这与图4结果相符。

若样品先辐照后极化, 则电位衰减的不同主要由于电导率变化; 而如果先极化后辐照,  $X$  射线还可直接引起注入电荷的激发<sup>[4]</sup>, 这相当于加大了注入电荷的有效迁移率  $\mu$ , 使(1)式中的空间电荷电流  $\mu\rho E$  增加, 也使电荷衰减加快。由于  $X$  射线能量较高, 而极化电荷激活能仅为 1—2 eV, 因此,  $X$  射线对捕获电荷的激活效应较强。设  $X$  射线激发脱阱的电荷量正比于辐照的总剂量, 在电荷重心位置不发生显著变化的假设下, 对应的表面电位变化将正比于剂量。但实验显示  $\Delta V_s$  与辐照剂量  $D = It$  成非线性关系(见图4), 这与电导率  $\sigma$  和迁移率  $\mu$  共同制约  $\Delta V_s$  的大小有关, 也有可能辐照过程中样品的电荷重心有所变化, 这是需要加以说明的。

## 2.2 熔点影响

结晶温度不同等多种因素均可造成高聚物熔点的变化。由于图3中样品的区别仅在于辐照与否, 可以排除其它因素。辐照会使有机薄膜内部的分子链发生断裂和产生缺陷<sup>[5]</sup>, 这样, 在较低的温度下薄膜内的准晶格结构就容易破坏, 这应是造成 DSC 谱上熔点峰向低温方向偏移的原因。只在大剂量辐照时这一变化才比较明显。

## 2.3 公式推导

设极化电荷均匀分布在薄膜上表面  $\delta$  厚度的范围内( $\delta$  一般为 1—2  $\mu\text{m}$ )<sup>[6]</sup>, 电荷密度为  $\rho_0$ , 电荷的自然衰减时间常数为  $\tau$ , 某一剂量率的  $X$  射线辐照样品时在单位时间内激发的陷阱捕获电荷数与陷阱中的电荷密度  $n_t$  和辐照的剂量率  $I$  有关, 由此可得到下列方程:

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{n_t}{\tau} - \alpha I n_t \quad (3)$$

$\alpha$  为与材料性质有关的常数, 由(3)式得:

$$n_t = n_t(0)e^{-(\alpha I + \nu)t} \quad (4)$$

(4)式中  $\nu = -\frac{1}{\tau} = \nu_0 e^{-u/kT}$  为电荷逃逸频率,  $u$  为陷阱深度。因为样品的表面电位为:

$$V_s(t) = \int_0^l \int_x^l \frac{\rho(x', t)}{\epsilon_0 \epsilon} dx' dx \quad (5)$$

式中  $l$  为样品厚度, 若改变积分次序, 可积得:

$$V_s(t) = \int_0^l \frac{x\rho(x, t)}{\epsilon_0 \epsilon} dx = \int_{l-\delta}^l \frac{xen_t(t)}{\epsilon_0 \epsilon} dx = \frac{(2l-\delta)\delta}{2\epsilon_0 \epsilon} en_t(t) \quad (6)$$

将(4)式代入(6)式得:

$$V_s(t) = \frac{(2l-\delta)\delta e}{2\epsilon_0 \epsilon} n_t(0) \exp[-(\alpha I + \nu)t] \quad (7)$$

由(7)式知,  $V_s(t)$  呈指数下降规律。由于辐照总剂量  $D = It$ , 因此辐照  $t_r$  时间后  $V_s(t)$  的改变为

$$\Delta V_s(t_r) = \frac{\delta e(2l-\delta)}{2\epsilon_0 \epsilon} n_t(0) [\exp(-\alpha D) \exp(-\nu t_r) - 1] \quad (8)$$

(8)式表明  $\Delta V_s - t_r$  为非线性关系。

如果从某一时刻  $t_0$  起停止辐照, 则在此以后  $I = 0$ , 有:

$$V_s(t) = \frac{(2l-\delta)\delta e}{2\epsilon_0 \epsilon} n_t(t_0) \exp(-\nu t) = V_s(t_0) \exp(-\nu t) \quad (9)$$

按(9)式, 如果辐照前后样品内电荷逃逸频率  $\nu$  相同, 图1中样品应满足相同的指数衰减规律, 这与实验不符。可能由于辐照对材料结构性能产生了影响, 辐照后样品内部陷阱状态发生了一些变化, 因此辐照后有:

$$\nu' = \nu_0' e^{-u'/kT} \neq \nu \quad (10)$$

这将导致图1中  $\nu_s - t$  曲线随  $\nu'$  的不同其规律不同。如前所述, 实验中发现辐照样品的较易击穿, 这是材料性能发生变化的又一例证。

### 3 结 束 语

以上对聚三氟氯乙烯薄膜受 X 射线辐照后的性能变化作了初步分析。由于在空气中直接测量有机材料因辐照引起的电导率变化的可能误差较大, 因而设计了测量表面电位等物理量的方法, 这样将辐照效应反映在表面电位的长期测量上。并从电荷衰减等理论出发, 在一定假设的基础上, 导出了辐照样品的表面电位变化的公式。应当说明的是, 推导中所用的单一陷阱深度  $U$  对聚三氟氯乙烯材料来说是比较粗略的, 有关问题的进一步研究还有待于今后的工作。

### 参 考 文 献

- 1 Sessler G M, Electrets. Springer New York 1980
- 2 Filho R G, Gross B. J. Appl. Phys., 1989, 66: 5478
- 3 Fowler J F. Proc. R. Soc. London, 1956, A 236: 464
- 4 Xie Xishun et al. Chin. Phys. Lett., 1993, 10(7): 425
- 5 张兴元, 章吉祥. 辐射研究与辐射工艺学报, 1992, 10(2): 102
- 6 Xie Xishun et al. J. Appl. Phys., 1992, 72: 306

## IRRADIATION EFFECTS ON POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE FOILS

Guan Xiaosheng

Xie Xishun

(Liaoning University, Shenyang 110036)

(Southeast University, Nanjing 210018)

**ABSTRACT** The properties of polytrifluorochloroethylene foils are found to change, when they are irradiated by X-rays. Experiments shows that irradiation will affect the charge storage in the sample. A large dose of irradiation could bring about the change of melting temperature of the foil.

**KEYWORDS** Polytrifluorochloroethylene, X-ray, Radiation effect, DSC analysis, Surface potential