

γ 辐照研究 PET 驻极体的陷阱本质*

周漪琴** 吴汉卿 章吉祥**

(中国科学技术大学, 合肥)

摘要 测定了非晶态及双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热驻极体经 γ 辐照后热释电(TSC)谱图, 观察了空间电荷峰变化规律。探索了 PET 陷阱本质及陷阱载流子的重组现象。鉴别出非晶态 PET 中主要载流子类型属空穴型。

关键词 热释电, 驻极体, 空间电荷, 载流子类型, 初始载流子密度, 陷阱深度。

引 言

聚合物驻极体换能器件在电子、水声等领域已得到了广泛应用。近年来一些报导指出, 高分子驻极体配合热释电手段在用作 X、 γ 射线、热中子等辐照剂量方面也显示了潜力。作者的近期工作表明, 测定 γ 辐照聚合物及其驻极体的热释电图谱又是研究聚合物陷阱本质的一种有效手段。

本文研究了非晶及双拉热驻极体在辐照前后空间电荷峰的变化规律, 据此鉴别了非晶 PET 中载流子品种, 探索了双拉 PET 带间陷阱级本质。

实 验

非晶及双拉 PET 薄膜经 $133.3 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 真空双面镀铝(镀金时在文中另有说明)后在驻极体热分析仪上极化。极化条件分别为: 极化温度 T_p (非晶) = 90°C ; T_p (双拉) = 150°C ; 极化场强 $E_p = 62.5 \text{ kV/cm}$; 极化时间 $t_p = 20 \text{ min}$ 。经极化制备的热驻极体在 $6 \times 3.7 \times 10^{14} \text{ Bq}$ ($6 \times 10^4 \text{ Ci}$) ^{60}Co 源中以 $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ 剂量率辐照, 总剂量范围为 $0 \sim 20 \times 10^4 \text{ Gy}$ 。经受辐照的驻极体试样以 $\beta = 2^\circ\text{C/min}$ 的升温速率在驻极体热分析仪上测定 TSC 电流谱。

结果与讨论

作者在过去的工作中^[1], 曾对双拉 PET 薄膜测定过辐照后的 TSC 图谱。实验表明, 被冻结的偶极热松弛峰(α 峰)在剂量 $20 \times 10^4 \text{ Gy}$ 范围以内随辐照剂量无明显变化, 然其空间电荷峰(ρ 峰)随剂量增加而上升, 经过极值后下降, 直至达到一个基本不依赖于剂量的平衡值。

本文研究了双拉 PET 热驻极体的 γ 辐照 TSC 效应。图 1 是经不同剂量辐照的双拉 PET 热驻极体试样的 TSC 图谱中空间电荷峰。以图 1 中各空间电荷峰峰值对辐照剂量作图, 得到图 2。由图可见, 剂量在 $1 \times 10^3 \text{ Gy}$ 以下, 空间电荷峰峰值已经急剧下降, 之后趋于非零的平衡值, 考察其峰位, 在相应的辐照剂量范围内也向低温方向移动, 随即保持恒定。所得实验结果截然不同于未经极化的双拉 PET γ 辐照后 TSC 结果。

* 本工作系国家自然科学基金资助项目。

** 现通讯地址: 山东省青岛市青岛大学化学系。

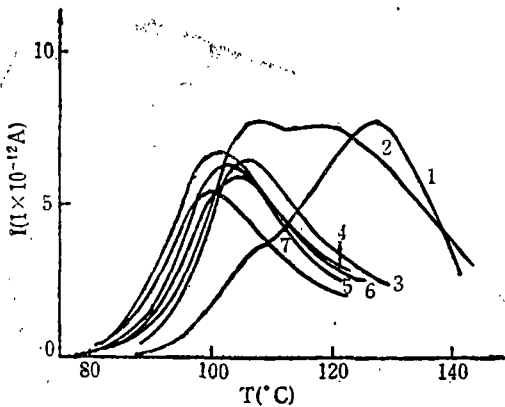


图 1 双拉 PET 驻极体 ρ 峰随辐照剂量的变化情况

曲线 1~7 分别对应 0, 1×10^2 Gy, 5×10^2 Gy, 17×10^2 Gy, 1×10^4 Gy, 4×10^4 Gy, 10×10^4 Gy 的剂量样品(曲线 1 缩小 1 倍)

Fig. 1 The relation of ρ peaks of biaxial stretched PET electret to the doses.

1—7 correspond to 0; 0.01; 0.05; 0.17; 1.0; 4.0; 10.0×10^4 Gy respectively.

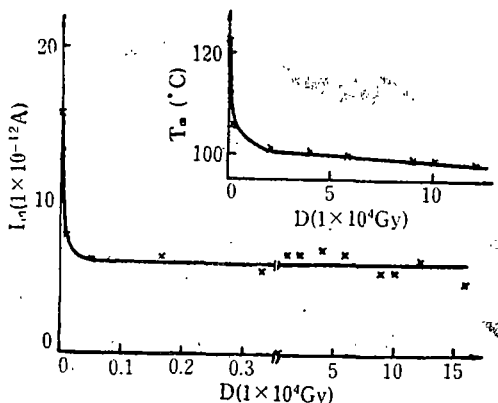


图 2 双拉 PET 驻极体 ρ 峰的峰值、峰温随辐照剂量的变化规律

Fig. 2 The relation of ρ peak's value and peak temperature of biaxial stretched PET electret to the doses.

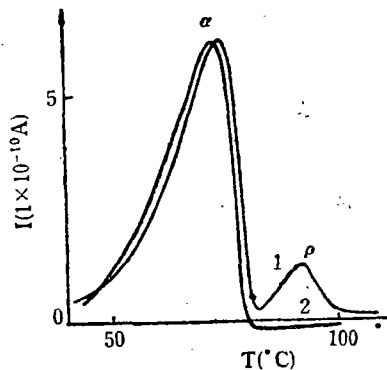


图 3 非晶 PET 驻极体经辐照后的短路 TSC 曲线

1. 未辐照; 2. 辐照 1×10^3 Gy

Fig. 3 The TSC spectra of amorphous PET electret before and after irradiation.

1. unirradiated; 2. irradiated at 1×10^3 Gy.

空间电荷峰是由陷阱载流子解俘获贡献的放电电流。按 $A = \frac{I}{2} n_{t0} q \rho L^{[2]}$, 由峰面积(A)可计算得到载流子浓度 n_{t0} , 式中 L 是试样厚度。而

峰位高低直接反映了试样内陷阱级的深浅。显然, 图 1, 2 结果表明, 在 1×10^3 Gy 剂量以下, 已有部分深陷阱级释放完了陷阱载流子。由半宽度法:

$$\Delta E = \frac{2KT_m}{\Delta T} \text{ 计算得到的能级从 } 1.23 \text{ eV 降到}$$

1.00 eV。载流子密度从 $2.71 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 降到 $1.07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。采用热脉冲技术已经证实了双拉 PET 中空间电荷峰由两组平均陷阱级组成, 且

结晶度高的试样陷阱较浅^[3]。作者认为, 该两组陷阱级分别对应于试验中非晶区空洞和晶区的缺陷。图 2 中峰位的高低可能正是试样非晶区深陷阱级中载流子在 1×10^3 Gy 辐照剂量下解俘获之故。以上设想为纯非晶 PET 驻极体辐照前后的 TSC 图谱(图 3)所证实。由图可见, 非晶态 PET

驻极体的空间电荷峰值经辐照后显著下降, 当辐照剂量达到 1×10^3 Gy 时, 峰已完全消失。当对辐照剂量大于 1×10^3 Gy 的驻极体释放完电流后再次极化, 并测定 TSC 时, 又得到空间电荷峰的回复(见图 4)。这正是非晶区深陷阱中载流子在辐照过程重组的写照。

从比较非晶态及双拉 PET 热驻极体的 TSC 图谱中, 空间电荷峰值对 γ 辐照截然不同的反应, 以及非晶 PET 驻极体辐照过程载流子重组等实验事实中, 作者得到启示: 在非晶与双拉 PET 同改变种聚合物的不同聚集态结构试样内。其主要载流子类型可能不尽相同, 作者采用改变电极材料方法予以验证。图 5 是非晶 PET 经不同金属双面镀膜后测得的 TSC 谱图。图中曲线 1 是镀金试样的空间电荷峰, 曲线 2 是镀铝试样的结果, 与双拉 PET 的实验结果恰好相反^[4]。既然金的功函大

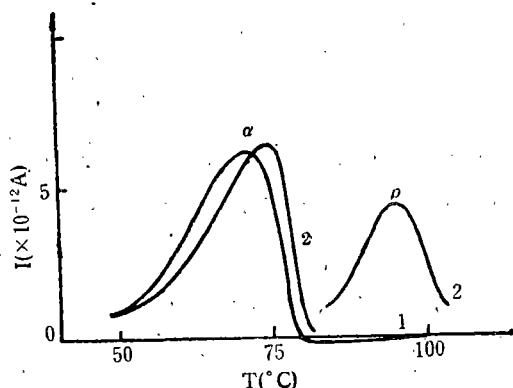


图 4 非晶 PET 驻极体辐照后二次极化的短路 TSC 回复曲线

1. 辐照 $1 \times 10^4 \text{ Gy}$; 2. 重复用(1)样品, 再次极化。

Fig. 4 The TSC spectra after second poling of irradiated amorphous PET electret.

1. irradiated at $1 \times 10^4 \text{ Gy}$;
2. after second poling.

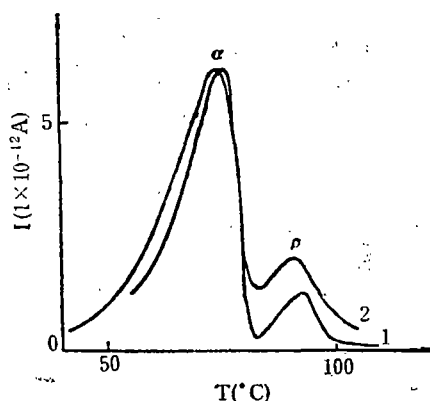


图 5 非晶 PET 的短路 TSC 曲线

1. 镀铝; 2. 镀金。

Fig. 5 The TSC spectra of amorphous PET with different electrode materials

1. Al; 2. Au.

于铝, 镀金后峰值明显高于镀铝结果的实验事实, 有力地证明了非晶态 PET 中主要载流子类型是空穴型, 而作者在过去的工作中已验证, 双拉 PET 中主要载流子类型是电子型。

结 论

(1) 非晶及双拉两种聚集态结构 PET 中载流子主要类型不同, 分别为空穴型及电子型。(2) 非晶 PET 热驻极体经辐照达一定剂量后, 空穴型陷阱载流子重组, 空间电荷峰完全消失。(3) 双拉 PET 热驻极体经辐照后, 两个平均陷阱级中对应于非晶区内深陷阱解俘获电流下降至零值, 致使试样平均陷阱值由 1.23 eV 降到 1.00 eV。

参 考 文 献

- [1] 周漪琴, 吴汉卿, 章吉祥, 辐射研究与辐射工艺学报, 3, 3(4), 11(1985).
- [2] J. G. Simmons and G. W. Taylor, Physical Review B, 5(4) 1620(1972).
- [3] 周漪琴, 王晓明, 中国科学技术大学学报, 1, 14(1984).
- [4] Zhou Yiqin and Cao, Miaoyong Preprints, Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Japan, 207 (1981).

(稿件收到日期: 1986 年 6 月 26 日)

THE STUDIES ON TRAPPING PHENOMENA OF PET ELECTRET BY γ IRRADIATION

Zhou Yiqin Wu Hanqing Chang Jixiang

(University of Science and Technology of China, Hefai)

ABSTRACT The Thermally Stimulated Current (TSC) spectra of biaxial stretched polyethylene terephthalate (PET) electret were measured, which had been irradiated.

diation by γ rays at dose rate $1 \times 10^4 \text{ Gy/h}$. The space charge peak's value and peak temperature are dramatically decreased with doses below $1 \times 10^3 \text{ Gy}$ and then tend to a certain value respectively. The mechanism of decreasing the trap depth has been investigated by means of the comparing with TSC spectra of amorphous PET electret. It has been confirmed that the main species of charge carriers of amorphous PET are the holes.

KEY WORDS Thermally Stimulated Current Electret; Trapping; Space charge; Species of charge carriers; Initial density of charge carriers.

(上接第 27 页)

DIELECTRIC SPECTRA OF IRRADIATED TRIOXANE AND ITS POLYMER

Li Shuzhong He Zhongda Zhang Zicheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT The molecular motion and structure transitions of γ -irradiated trioxane and its polymer have been studied by the dielectric measurement. It was found that there was a change of microstructure (crystal lattice defect) in trioxane between 45°C and 55°C . Release from defect and recombination of active species (R^+) produced by radiation took place with rise of the temperature of the system. Since the polarity and the molecule motion lessened after postpolymerization of irradiated trioxane, the dielectric loss tangent ($\text{tg}\delta$) was decreased. The transition from trioxane to polyoxymethylene has been observed from the dielectric spectra. The structure change of polyoxymethylene resulted from radiation degradation has been discussed by means of the dielectric spectrum.

KEY WORDS Trioxane; Polyoxymethylene; Irradiation; Postpolymerization; Dielectric loss tangent; Temperature; Frequency; Structure transition; Molecular motion.

我国著名放射生物学家朱壬葆教授在京逝世

辐射研究与辐射工艺学会名誉理事,我国著名的医学教育家、放射生物学家、生理学家、中科院生物学部委员、一级研究员朱壬葆教授因病于1987年10月24日在北京逝世,终年78岁。

半个世纪以来,朱壬葆教授为发展我国的医学科学和教育事业,呕心沥血,终日操劳。他领导研制成我国第一代抗辐射药物,完成了我国放射病的第一个药物预防方案,为保证部队的需要作出了重要贡献,并在1985年获国家级科学技术进步奖特等奖。五十年来,他先后在国内外发表著作和论文80余篇,为祖国的科学事业付出了心血,做出了重大贡献。

红烛燃尽光犹在,朱壬葆教授一生对祖国无限的热爱,对事业执着的追求,将永远激励着我们努力工作。

朱壬葆教授的逝世是我国医学界、放射生物学界的一大损失。

(本刊讯)