

辐射聚苯乙炔的光导性

张明健 林森浩

杨慕杰 赵健

(中国科学院上海原子核研究所, 上海)

(浙江大学化学系, 杭州)

摘要 本文报道了用 ^{60}Co γ 射线和电子束辐照后, 聚苯乙炔的光导性获明显改善。光暗电流比增加近 3 个数量级。研究讨论了辐照后聚苯乙炔光电导的稳定性。比较研究了两种不同辐射源的辐照效果。

关键词 聚苯乙炔, 辐照, 光导性

前言

许多研究表明化学掺杂后的聚苯乙炔(PPA)具有良好的光导特性。如掺杂活性染料焦宁(PY)或亚甲蓝(Mb)以后, PPA 光电流与暗电流比可达 2.5 个数量级^[1]; 掺杂某些无机物或有机化合物, 如掺碘或 2,3-二氯-5,6-二氰基对苯醌, PPA 光暗电导之比可达 3 个数量级^[2]。本文介绍一种新的方法, 即用 ^{60}Co γ 源或电子束进行辐照, 辐照后 PPA 的光电导同化学掺杂后 PPA 的光电导一样得到了提高。其光暗电导比增加近 3 个数量级。且能稳定较长时间。

实验方法

1. 聚苯乙炔样品

本工作的实验材料是用环烷酸钼-三乙丁基铝络合催化苯乙炔直接成膜聚合而成的^[3], 表面呈桔黄色。本法聚合的聚苯乙炔膜的顺式含量在 90% 以上。具有高分子量、高软化点和高结晶性等特点^[4]。

将 PPA 样品裁成一小圆块($\phi = 10\text{mm}$), 在油压机上用塑料薄膜包上加压到 600 kg/cm^2 , 此时膜为高密度的块状薄膜(膜厚 $d = 0.06\text{ mm}$), 表面呈橙红色。

2. ^{60}Co γ 射线及电子束的辐射

本实验所使用的 ^{60}Co γ 源和静电电子加速器均是由上海原子核所提供。 ^{60}Co γ 射线照射样品时, 样品离源的最近距离不小于 5 cm, 以保证样品表面的辐照均匀性。将样品放在不同距离的位置以获得所要求的不同剂量。电子加速器照射样品时, 同样出于均匀性的考虑, 样品离出束腔 10 cm。实验中选择不同的照射通量或不同的能量考查辐照后 PPA 样品光电导的改变。为防止样品碳化, 实验中电子束束流不超过 $0.32\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 。样品经辐射处理完毕后, 便放入样品袋内在干冰温度下保存。

3. 光导测量

本实验中的光导测量装置由浙江大学中心实验室提供, 测量光导的原理如图 1 所示。

如图 1 所示, 实验中首先用 $1 \times 10^5\text{ V}$ 的负高压电极(由两个高压丝形成较均匀的高电场)对 PPA 样品进行充电。然后将电极拿开, 由于样品在常温下是绝缘体(本实验的 PPA $10^{12-13}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$), 故在 PPA 的表面积累了若干电荷, 形成电位。在红外灯的光照及不光照下通过 SnO_2 导电玻璃分别记录 PPA 表面的感应电位随时间的变化。作出电位随时间的变化曲线, 即 $V-t$ 曲线。由于前放

是电荷灵敏的,所以 PPA 表面电位对时间的瞬时比就是电流的瞬时大小。将光照与无光照两种情况下的电流值相比就是 PPA 的光暗电导之比。

Tab 1. The ratios of photo to dark conductivity of PPA after ^{60}Co irradiation

Absorbed dose (Gy)	Storage period(d)	photoconductivity ratio
1×10^4	10	168
2×10^4	10	136
5×10^4	10	890
1×10^5	10	105
2×10^5	10	150
2×10^4	45	84
5×10^4	45	130
Before irradiation	/	1

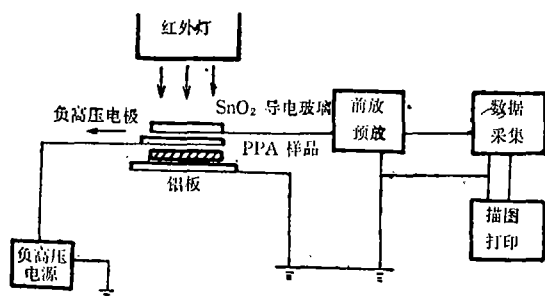


Fig 1. A sketch for photoconductivity measurement

3. PPA 样品辐照后加热处理对光导的影响

辐照后的 PPA 样品在氮气中加热,其光导特性随着温度的提高,光暗导比逐渐变小,到一定的温度就为 1,如表 4 所示。

实验中对同一辐照后 PPA 样品进行反复充电, V-t 曲线的重复性很好。说明充电对 PPA 的光导无破坏作用,具有一定的光导稳定性。但在加热处理以后其光导性随温度的提高而消失。

表 1、表 2 所用的 PPA 样品聚合到贮藏时间为半年。表 3、表 4 所用的 PPA 样品为 5 天。比较表 2 及表 3 可看出,新制备的 PPA 虽未经辐照却仍有光电导现象^[5],而放置时间半年后的 PPA 的光暗导比趋于 1。

4: 讨论

聚苯乙炔高分子材料是绝缘体,在室温下仍能透过微小的电流。不掺杂的聚合物,其导电的载流子主要是电子。我们可以认为 PPA 有 3 个能级态,即绝缘态(电子处于深陷阱)、激发态(电子处于浅陷阱)和导电态^[1,2]。新制备的 PPA 样品由于聚合过程的外界作用,部分处于激发态,因

结果及讨论

1. ^{60}Co 射线辐照对 PPA 光导性的影响

^{60}Co 射线照射不同的剂量及辐照同一剂量后放置不同时间,对 PPA 样品测其光电导的变化。结果如表 1 所示。所得 V-t 曲线的比较如图 2 和图 3 所示。其中放置时间为辐照停止到测量的时间。

由 V-t 曲线可看出瞬时电位随时间的变化情况,大致可分为三个区域。开始一段当红外灯未打开,曲线呈一平台,其斜率反映出暗电流。红外光一旦照射样品,电位急剧下降,其斜率反映着光电流。然而变化缓慢出现第二平台。不同剂量具有不同的下降斜率和平台高度。

由表 1 可看出,当样品的吸收剂量在 $5 \times 10^4 \text{Gy}$ 时,PPA 光电导比提高的效果最好。而且辐照后的 PPA 样品的光电导比随放置时间有衰减的趋势。

2. 电子束辐照对 PPA 光导性的影响

实验中分别考查了不同的电子束能量及不同的电子束通量对光导性的影响。结果如表 2、表 3 所示。对应的 V-t 曲线如图 4 和图 5 所示。对电子束的照射,最佳条件为能量 1.2 MeV,照射通量 $6 \times 10^{15} \text{e}/\text{cm}^2$,束流 $0.32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。

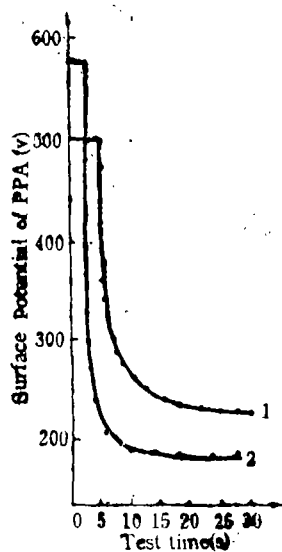


Fig. 2. V-t curves of various dose

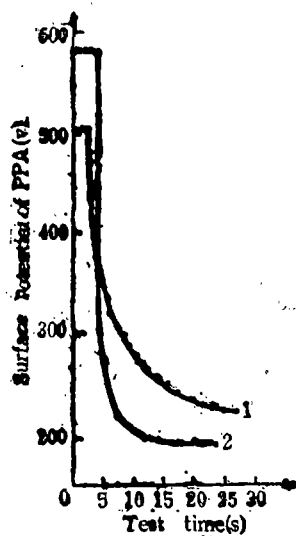
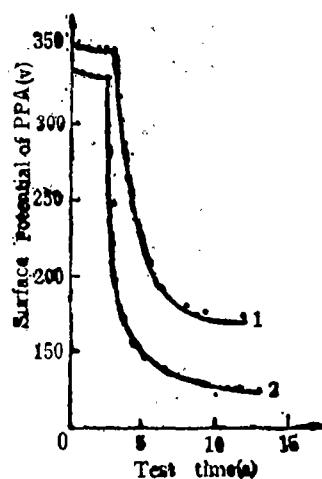
Dose (Gy): 1— 2×10^3 ,
2— 5×10^4 Fig. 3. V-t curves in various storage period after ^{60}Co irradiationDose: 5×10^4 Gy, Storage period (d): 1—45, 2—10

Fig. 4. V-t curves of various electron flux

Energy 1.2 MeV, Beam current $0.32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Electronflux (e/cm^2), 1— 5×10^{14} , 2— 4×10^{15} Tab 2. Effect of electron-beam flux on photoconductivity (Energy 1.2 MeV, Beam current $0.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Flux (e/cm^2)	storage period (d)	photo conductivity ratio
5×10^{14}	10	93
1×10^{15}	10	142
2×10^{15}	10	110
4×10^{15}	10	165
6×10^{15}	10	215
Before irradiation	/	1

Tab 3. Effect of electron energy on photoconductivity (Flux $3 \times 10^{15} \text{ e}/\text{cm}^2$, Beam current $0.32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Energy (MeV)	Storage period (d)	photo conductivity ratio
0.7	5	213
0.9	5	254
1.2	5	300
Before irradiation	/	20

Tab 4. Influence of heating treatment on photoconductivity of PPA irradiated by ^{60}Co r-ray or electron-beam (heating time 20 min)

Radiation source	Heating temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Photoconductivity ratio
$^{60}\text{Co}\gamma$ Absorbed dose 5×10^4 Gy	before heating	241
	80	42
	145	~ 1
Electron beam, energy 1.2 MeV, flux $3 \times 10^{15} \text{ e}/\text{cm}^2$, beam-current $0.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	before heating	300
	80	112
	145	~ 1

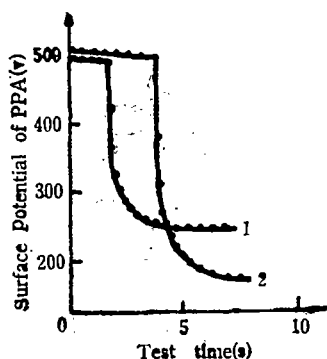


Fig 5. V-t curves of various electron energy
Beam current $0.24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Flux $3 \times 10^5 \text{e}/\text{cm}^2$, Energy (MeV): 1—0.7, 2—1.2

而产生明显的光电导变化。过大则造成其它的辐射损伤而影响光导性。样品一旦经适当的辐照后便产生一个稳定的激发态。一般来说, 这样的激发中间态是要随时间衰减的。尤其在外界加热以后, 由于热运动的强烈影响, 使大部分激发态回到绝缘态, 小部分跃到导电态。而使其 PPA 的导电性比未加热的在未光照下的要略强, 但却失去了光电导这一特性。

上海原子核所李祖光、杨大锋、李金令、马新生、金加兰等同志在 PPA 样品辐射处理时予以大力协助。浙江大学李渴冰、许小平等同志在光导测试时予以大力协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] E. T. Kang, P. Ehrlich and W. A. Anderson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 106, 305(1984).
- [2] E. T. Kang, P. Ehrlich, A. P. Bhatt, and W. A. Anderson, *Macromolecules*, 17(5), 1020 (1984).
- [3] 杨慕杰, 赵 健, 沈之荃, *中国稀土学报*, 5(2), 9(1987).
- [4] 杨慕杰, 赵 健, 沈之荃等, *中国稀土学报*, 5(3), 31(1987).
- [5] E. T. Kang and P. Ehrlich, *Appl. Phys. Lett.*, 41(12), 1136(1982).

(稿件收到日期: 1988 年 4 月 1 日)

EFFECTS OF ^{60}Co γ -RAYS AND ELECTRON-BEAM ON THE PHOTOCONDUCTIVITY OF POLYPHENYLACETYLENE

Zhang Mingjian and Lin Shenhao

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai)

Yang Mujie and Zhao Jian

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT The photoconductivity of polyphenylacetylene (PPA) have been obviously improved after PPA irradiation by γ -ray or electron-beam. The photo-current to dark-current ratios were increased about 3 orders of magnitude. The stability of photoconductivity of irradiated PPA are studied. The effects of energy and flux for electron-beam radiation on the photoconductivity of PPA are reported. The effects of dose and storage period after γ - radiation are also discussed.

KEY WORDS Polyphenylacetylene, Radiation, Photoconductivity