

# $\gamma$ 辐照聚萘酯驻极体的性质研究

周漪琴 许海燕\* 章吉祥

(青岛大学化学系, 青岛)

**摘要** 实验观察到双轴拉伸聚 2,6 萘二甲酸乙二醇酯(PEN)的  $\gamma$  辐射诱导载流子品种转变现象, 检测到了发生转变的剂量范围。在  $\gamma$  辐射诱导结构陷阱变浅的实验基础上讨论了主要载流子品种转变的实质。本文研究了非晶及双拉 PEN 热驻极体在  $\gamma$  辐射激励下电荷储存、迁移机理引起的解驻极效应。

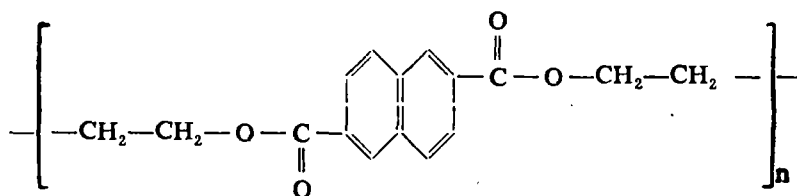
**关键词** 驻极体, 热激电流, 脱陷, 平均陷阱深度, 主要载流子品种

## 引 言

鉴别载流子品种, 探明载流子输运、储存过程机理是聚合物凝聚态物理的前沿研究课题之一。与无机小分子不同, 由长链分子构成的晶体属分子晶体, 而聚丙烯、聚酯等高分子驻极体多半是结晶度低于50%的半晶性聚合物。对于分子晶体, 在能隙内有一系列局域态; 载流子品种也非单一。

本文用电离辐射诱导载流子的发生及迁移, 继而用热激电(TSC)检测平均陷阱深度及主要载流子品种, 考察了辐射解驻极效应。

PEN 是一种主链含萘环的聚酯, 耐电离辐射性优良。作者曾对 PEN 的  $\gamma$  辐射结构效应作过



较系统的研究, 并以大剂量  $\gamma$  辐射研究了它的陷阱本质<sup>[1]</sup>。本文观察到了  $\gamma$  辐射诱导 PEN 中主要载流子品种的转变, 分析探讨了转变原因, 并讨论了辐射解驻极的机理。

## 实 验

PEN 非晶厚片及双轴拉伸(以下简称双拉)薄膜由桂林电器科学研究所提供。表 1 中分别列出了非晶及双拉 PEN 的厚度  $d$ 、结晶度  $x_c$ 、玻璃化转变温度  $T_g$ 、熔点  $T_m$  及数均分子量  $\bar{M}_n$ 。

Tab 1. Some parameter of PEN

|               | $d(\mu\text{m})$ | $x_c(\%)$ | $T_g(^{\circ}\text{C})$ | $T_m(^{\circ}\text{C})$ | $\bar{M}_n(\times 10^3)$ |
|---------------|------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Amorphous PEN | 350              | 3.5*      | 108                     | 273                     | 6.8                      |
| Stretched PEN | 50               | 35.7      | 125                     |                         | 1.8                      |

\* 非晶聚合物的结晶度不一定为 0, 这是高分子聚集态中的常见现象

本课题为国家自然科学基金资助项目

\* 现在北京化工学院

供  $\gamma$  辐射研究用试样分两组: 第一组是非晶及双拉 PEN 原始膜; 第二组是非晶及双拉 PEN 的热驻极体。先在  $\phi 28$  的薄膜两面真空喷镀电极(金或铝, 见文中说明), 后在直流高压电场下热极化。按此程序制备的热驻极体再行  $\gamma$  辐照。

热驻极体制备以及 TSC 测试均在日本东洋精机制作所生产的驻极体热分析仪上进行。电流测量灵敏度为  $10^{-12}$  A。极化及 TSC 测试条件见表 2。

Tab 2. Polarization and test condition of TSC

|               | $T_p$ (°C) | $E_p$ (kV/cm) | $t_p$ (min) | $\beta$ (°C/min) |
|---------------|------------|---------------|-------------|------------------|
| Amorphous PEN | 145        | 46            | 20          | 5, 15            |
| Stretched PEN | 150        | 46            | 20          | 0.5, 5           |

表中  $T_p$  是极化温度;  $E_p$  是极化场强;  $t_p$  是极化时间;  $\beta$  是升温速率

$\gamma$  辐照在中国科技大学  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  强辐射源上进行, 源强度为  $6 \times 3.7 \times 10^{14} \text{Bq}$ 。辐射剂量率为 8500 Gy/h。最高总剂量达  $5 \times 10^6 \text{Gy}$ 。

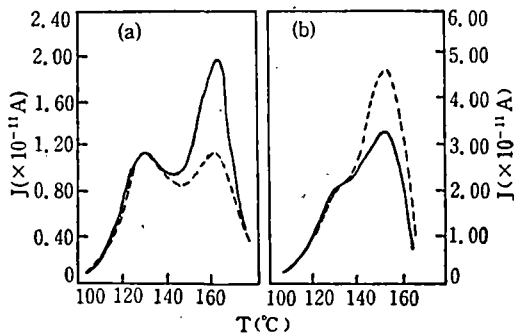


Fig 1. TSC spectra of biaxial stretched PEN before and after  $\gamma$ -irradiation  
(a) before irradiation  
(b) irradiated at  $484.6 \times 10^4 \text{Gy}$   
—Al —Au

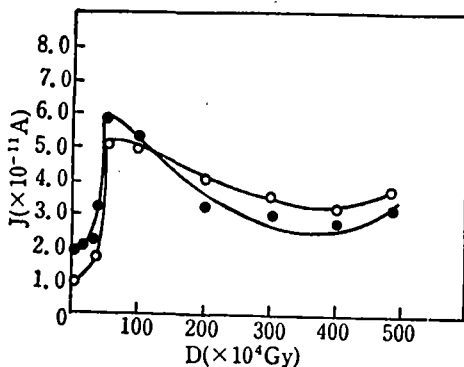


Fig 2. Plot of peak values of biaxial stretched PEN  $\gamma$ -irradiated against doses  
(○)Au (●)Al

## 结果与讨论

### 1. $\gamma$ 辐射诱导载流子品种转变

作者在过去的工作中曾报道<sup>[2]</sup>, 选择不同功函的金属作电极材料, 考察比较聚合物 TSC 谱图上脱陷电流峰峰值随电极材料的变化是判别聚合物中主要载流子品种的一种有效方法。

本文分别以金和铝作电极材料, 测定了未经辐照和经过  $5 \times 10^6 \text{Gy}$  辐照的非晶及双拉 PEN 的 TSC。双拉试样的 TSC 谱图见图 1。图中实线代表用铝作电极材料时测得的结果; 虚线是用金作电极的结果。图 1 中各条曲线上第一个峰(以温度由低到高方向为序)的峰位峰值均与电极材料无关。这说明这些电流峰是由被冻结的偶极热松弛所贡献。曲线的第二个峰的峰位虽然始终保持不变, 但峰值因电极材料而异, 这正是本文讨论的被俘获载流子的脱陷电流。图中 a 及 b 分别代表未经  $\gamma$  辐照和经过辐照试样的 TSC 谱。

由图 1-a 得知, 双拉原始薄膜中主要载流子品种是电子型, 因为用铝作电极时所测得的脱陷电流峰明显地大于用金作电极的结果(已知金的功函大于铝)。一旦试样经过  $484.6 \times 10^4 \text{Gy}$  辐照(图 1-b), 电流峰峰值对比关系发生倒转, 用金作电极材料所贡献的电流峰值将

超出用铝作电极时的电流峰值。这意味着主要载流子品种已是空穴型。既然  $\gamma$  辐射引起了双拉 PEN 中主要载流子品种的转变, 必定存在这样一个剂量值, 即以此剂量辐射 PEN 时, 恰好发生

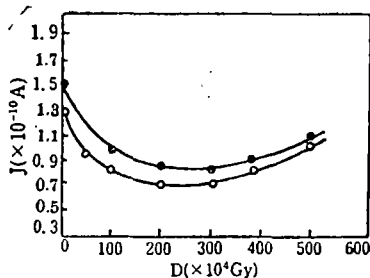


Fig 3. Plot of peak values of amorphous PEN  $\gamma$ -irradiated against doses  
(●)Al (○)Au

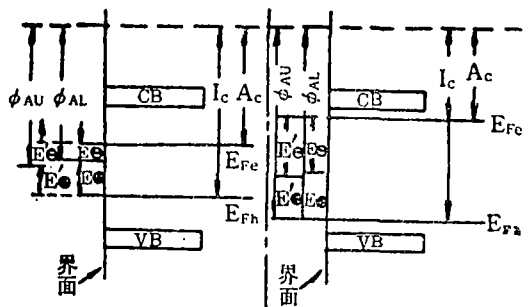


Fig 4. Schematic diagram of charge injection

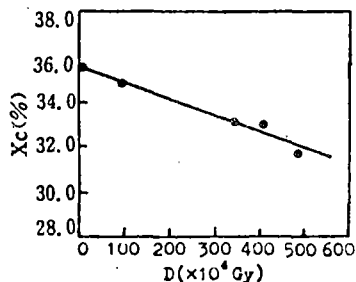


Fig 5. Plot of degree of crystallinity of biaxial stretched PEN  $\gamma$ -irradiated against doses

满足空穴及电子注射的条件分别是

$$E_{\oplus} < E_{\ominus} \quad (\text{空穴注射})$$

$$E_{\oplus} > E_{\ominus} \quad (\text{电子注射})$$

这里  $E_{\oplus} = I_c - \phi_{Al}$ , ( $E_{\oplus}' = I_c - \phi_{Au}$ );

$$E_{\ominus} = \phi_{Al} - |A_c|, \quad (E_{\ominus}' = \phi_{Au} - |A_c|)$$

既然  $\phi_{Au} > \phi_{Al}$ , 因此  $E_{\oplus}' < E_{\oplus}$ ,  $E_{\oplus}' > E_{\ominus}$ . 这也就是当试样中以空穴型载流子为主时, 用金作电极所提供的脱陷电流峰值大于用铝作电极时数值的原因。

聚合物能隙内部有局域态分布。双拉 PEN 是半晶性聚合物, 聚集态结构包含晶区和非晶区。各种结构陷阱是构成局域态的主要成因。实验测得, 双拉 PEN 经  $\gamma$  辐照后, 其晶区相对含量下降(见图 5)。陷阱平均深度变浅(见图 6)。陷阱平均深度下降幅度约 0.12 eV(由 TSC 脱陷电流峰计算陷阱深度时, 误差均小于 2%, 在本实验中约计 0.04 eV), 且下降的拐点恰好与诱导主要载流

主要载流子品种的转折。实验测定了在 0— $10^6$  Gy 剂量范围内经  $\gamma$  辐射后双拉 PEN 的脱陷电流, 分别考察了用金及铝电极时此电流峰峰值的对比。以电流峰值对辐射剂量作图, 所得结果示于图 2。由图可见, 当总剂量小于  $1.2 \times 10^6$  Gy 时, 采用铝电极时的电流峰值始终大于金作电极时的数值。只是在辐射剂量超过  $1.2 \times 10^6$  Gy 后, 电流峰值对比关系才发生倒转, 主要载流子品种从电子型转变成空穴型。

在经过  $5 \times 10^6$  Gy 辐照的非晶 PEN 试样中, 没有检测到主要载流子品种的改变。但是, 从比较图 3 中两条分别代表采用不同电极材料时脱陷电流峰峰值随  $\gamma$  辐射剂量的变化曲线中看出, 以金作电极时的非晶 PEN 脱陷电流峰峰值随剂量的加大正在逐渐增大并靠近用铝作电极时的电流峰值。或者说, 非晶 PEN 经过  $\gamma$  辐射后, 也有以空穴型载流子取代电子型的趋势(更高的辐射剂量试样已难以承受)。

聚合物与金属电极接触, 界面产生位垒, 能量不连续。由金属向聚合物注入载流子必须克服这个位垒。界面位垒高低取决于聚合物准费米能级和金属电极功函的大小。图 4 是本文列出的  $\gamma$  辐照前后聚合物与金属电极接触时能带结构示意图。图中  $\phi_{Al}$  与  $\phi_{Au}$  分别代表金属电极铝和金的功函;  $I_c$  是晶体电离能;  $A_c$  是晶体的电子亲和势;  $E_F$  是电子陷阱的准费米能级;  $E_{Fh}$  是空穴陷阱的准费米能级; CB 及 VB 分别表示导带和价带。

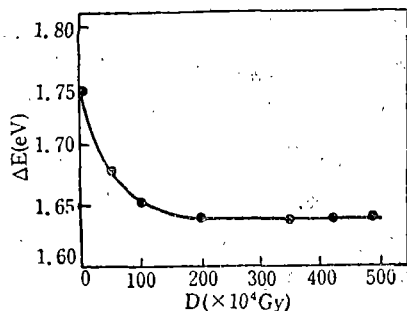


Fig 6. The relation of trap levels of biaxial stretched PEN  $\gamma$ -irradiated to doses

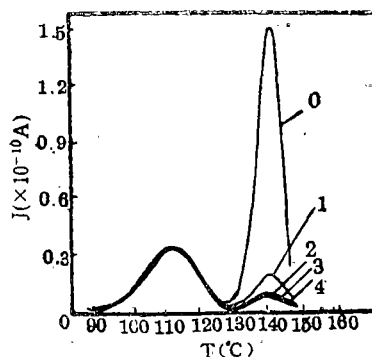
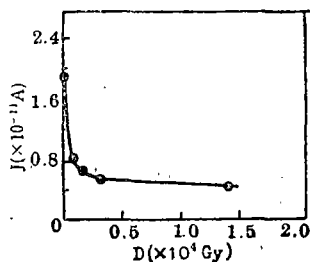


Fig 7. TSC spectra of electret prepared from biaxial stretched PEN  $\gamma$ -irradiated at different doses Dose ( $\times 10^4$  Gy) (0) 0 (1) 0.067 (2) 0.13 (3) 0.26 (4) 0.52

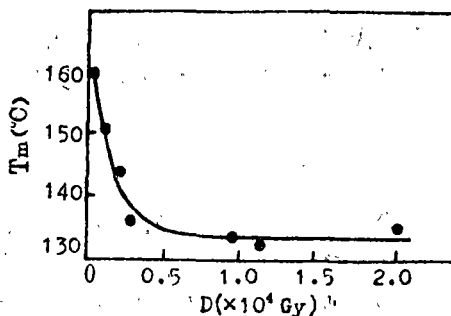
子品种转变的剂量区相近(比较图 2 及 6)。陷阱平均深度变浅意味着局域态分布更加靠近能带边缘, 准费米能级  $E_F$  和  $E_{Fh}$  分别向导带和价带移动。其结果必然使  $E_0$  逐渐接近, 最终超过  $E_0$ , 使载流子注入品种由电子型转变为空穴型。这正是  $\gamma$  辐射诱导双拉 PEN 中主要载流子品种转变的实质。

## 2. PEN 热驻极体的 $\gamma$ 辐射解驻极

图 7 是非晶 PEN 热驻极体经各种剂量  $\gamma$  辐照后的 TSC 谱图。由图可见, 归属于被冻结的偶极热松弛电流峰几乎不为  $\gamma$  辐射所影响, 而反映被俘获载流子脱陷的电流峰对  $\gamma$  辐射格外敏感。选择剂量率为 8500 Gy/h, 当剂量小于 500 Gy 时, 脱陷电流峰值已急剧下降, 基本被解驻极。继续加大剂量, 电流峰继续持在一个恒定值。双拉 PEN 热驻极体经  $\gamma$  辐照后也有类似结果。图 8-(a) 示出了双拉 PEN 热驻极体经  $\gamma$  辐照后脱陷电流峰峰值对剂量作图的变化规律。电流在经历骤



(a)



(b)

Fig 8. Plot of (a) trapped-current peak values and (b) peak temperatures of TSC from PFN electret (b.s.)  $\gamma$ -irradiated against doses

降之后保持恒值这一现象属本底效应。本底效应是自极化和/或自驻极作用的结果<sup>[4]</sup>。前者起因于辐射产生的陷落电子, 后者是在  $\gamma$  辐射电离解质后, 使驻极体表面附近出现一定量正电荷层的缘故。由于 PEN 主链上含能吸收辐射能量的共轭体系——萘环, 经  $\gamma$  辐照解驻极后保留的本底值也较小。

非晶 PEN 热驻极体经  $\gamma$  辐照后, 脱陷电流峰峰温恒定, 不受剂量影响(见图 7)。双拉 PEN 热驻极体出现脱陷电流峰的位置随剂量加大向低温端移动。图 8(b) 是双拉 PEN 热驻极体脱陷电

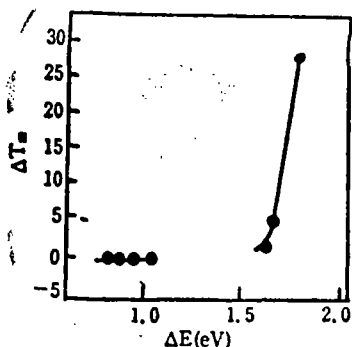


Fig 9. Schematic diagram of inner current caused by RIC

流峰峰温对剂量作图的结果, 峰温在经过剧降后也趋于一个恒定值。开始达到恒值时所对应的剂量范围和电流峰峰值趋于恒值时的相同。

前文已经指出, PEN 中陷阱平均深度因聚集态结构变化而异。本文用 TSC 测定并计算出, 未经辐照的非晶 PEN 中陷阱平均深度为 1.0 eV, 双拉 PEN 在同样条件下达 1.75 eV。陷阱的深浅代表了电子(或空穴)型载流子陷阱离导带(或价带)带边的距离远近。辐射诱导的驻极体内电荷储存及迁移都直接与这些结构陷阱提供的局域能级相关。具有费米能量的电子

受激进入导带或中和的几率相同。而费米能级的位置依赖于自由电子浓度。因受辐照, 自由电子浓度增大, 费米能级就向导带边缘移动。空穴也有对应的行为。

设非晶及双拉 PEN 热驻极体辐照前脱陷电流峰峰温与辐照后达到稳态时峰温差值为  $\Delta T_m$ , 以  $\Delta T_m$  对非晶及双拉 PEN 系列陷阱平均深度作图, 得图 9。显然, 这里的两组陷阱在  $\gamma$  辐射条件下有完全不同的行为。当陷阱较浅时( $<1$  eV), 辐照前后的脱陷电流峰峰位没有变化( $\Delta T_m$  呈零值)。一旦陷阱加深到 1.6 eV 以上, 辐照前后脱陷电流峰峰温差骤然加大。本文认为, 这是因为被俘获在深陷阱中的载流子脱陷可能分两步作用的缘故。

辐射诱导产生等量的电子和空穴。电子或进入导带, 或陷入浅陷阱或落入基态发生复合中和而消失(空穴有相对应的行为)。其中, 只有那些受激进入了导带的电子, 和进入了价带的空穴载流子, 在外加电场作用下以不同速度迁移, 才对辐射诱导电流作出贡献。对图 9 的分析表明, 被俘获在非晶浅陷阱中的载流子经辐照极易进入带内。而被俘获在双拉深陷阱内的载流子经辐照激励后所获得的能量不足以使它们直接进入带内。双拉热驻极体对辐照的第一个反映是载流子从深陷阱中跃出, 进入浅陷阱, 表现在脱阱电流峰位向低温方向移动, 之后才按浅陷阱中被俘获的载流子行动。这正是 PEN 热驻极体经  $\gamma$  辐照发生解驻极的基本过程。

## 结 论

(1) 双拉 PEN 薄膜经  $\gamma$  辐照, 在吸收剂量达  $1.2 \times 10^6$  Gy 后, 主要载流子品种由电子型向空穴型转变; 非晶 PEN 试样经辐照后也呈转变趋势。为控制高分子驻极体主要载流子品种提供了一种可能性。(2) 被俘获在浅陷阱内的载流子经  $\gamma$  辐照进入带内; 深陷阱中载流子在受  $\gamma$  辐照激励后首先跃入浅陷阱。载流子的这种运输过程是辐射诱导驻极体解驻极的实质。

## 参 考 文 献

- [1] 章吉祥, 许海燕, 周漪琴, 化学物理学报, 2(2), 146, (1989)。
- [2] Zhou Yiqin and Cao Miaoyong, Preprints, Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science and Technology, Tokyo, Japan, October 26—29. Sponsored by The Society of Polymer Science, Japan and Academia Sinica, China (1981), p 207.
- [3] 金祥凤, 钱人元, 化学通报, 17(6), 327 (1988)。
- [4] Electrets, Edited by G. M. Sessler, with Contributions by M. G. Broadhurst, G. T. Davis, B. Gross, S. Mascarenhas, G. M. Sessler, J. van Turnhout, J. E. West, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1980), ch. IV.

(稿件收到日期: 1990 年 5 月 4 日)

## STUDY ON PEN ELECTRETS

Zhou Yiqin, Xu Haiyan\* and Zhang Jixiang

(Dept. of Chemistry, Qingdao University, Qingdao)

**ABSTRACT** The detrapping current from polyethylene naphthalate (PEN) films  $\gamma$ -irradiated at doses ranged over  $5 \times 10^6 \text{ Gy}$  was determined by using of thermally stimulated current technique with various electrode materials. The sign transition of main species of charge carriers in biaxial stretched PEN films has been observed. It was explained, that the sign transition results from shifting of sub-Fermi levels of electrons and holes, since the  $\gamma$ -irradiation induces decreasing of mean trap levels. The de-electretting phenomena of both amorphous and biaxial stretched PEN electrets have been investigated. The mechanism of moving of charge carriers during de-electretting has been discussed.

**KEYWORDS** Electret, Thermally stimulated current, Detrapping, Mean trap depth, Main species of charge carriers

上接 181 页 (Continued from p 181)

## THE MOVEMENT OBSERVATION OF MICRONUCLEUS OF PERIPHERAL BLOOD LYMPHOCYTES IN THE SUBJECTS OF SWALLOW BARIUM FOR ROENTGENOGRAPHY UPPER GASTROINTESTINAL

Liu Jinwen, Li Qinghe and Zhang Rulin

(Institute of Radiation-Hygiene of Hebei Province, Shijiazhuang)

**ABSTRACT** Using conventional micronucleus and cytokinesis-block micronucleus of micro-blood, for the subjects of roentgenography upper gastrointestinal once the changes of micronucleus were observed before exposure and 24 h, 1, 4 and 9 months after exposure. The results showed that micronucleus of subjects were exposure to a average absorbed doses of two parts for 5.29 cGy, it was raised 24 h after exposure but reduced at 1 month and 4 months or 9 months reached the same level with before exposure. Then, the low dose effects and roentgenography interval were discussed.

**KEYWORDS** Roentgenography barium, Conventional micronucleus, Cytokinesis-block micronucleus, Roentgenography interval

\* This project was supported by the National Scientific Fund

\*\* Present address: Dept. of Polymer Materials, Beijing Institute of Chemical Technology