

05;07;12

Влияние лазерного излучения на проводимость полидиацетилена

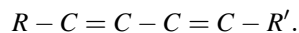
© А.Б. Павлинов, И.П. Раевский

Южно-Российский государственный технический университет,
Шахтинский филиал

Поступило в Редакцию 4 апреля 2000 г.

Показано, что увеличение темновой проводимости полидиацетилена в результате лазерного облучения в кислородосодержащих средах обусловлено образованием тонких поверхностных проводящих слоев. При использовании лазерных импульсов с энергией ~ 0.04 J, длиной волны 530 nm и длительностью 20 ns рост удельной электропроводности поверхностных слоев достигает четырех порядков. Предполагается, что фотоокисление является определяющим механизмом лазерной деструкции и последующей стабилизации поверхностных слоев полидиацетилена.

Изучение лазерной обработки полимеров актуально и представляет теоретический и практический интерес с точки зрения их модификации [1], технологии [2,3] и обработки поверхности [4]. Такой полимер, как полидиацетилен (ПДА), представляет собой структуру на основе дизамещенных диацетиленов с сопряженными тройными связями:



Известно, что ПДА по величине проводимости относится к диэлектрикам. Темновая проводимость ПДА, полученного из различных исходных мономеров, находится в интервале значений $10^{-16} - 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. При этом темновой ток определяется качеством кристаллов, состоянием поверхности, окружающей средой, концентрацией и степенью ионизации локальных центров. В [5] обнаружено изменение проводимости ПДА при действии импульсного лазерного излучения в области сильного поглощения за счет деструкции поверхностного слоя, механизм которой зависит от условий эксперимента.

В данной работе приведены результаты исследования влияния лазерного облучения в различных средах на удельную электропроводность и толщину поверхностных слоев ПДА. Использовались

образцы в виде ромбовидных монокристаллов. Планарные электроды из аквадага наносились вблизи вершин ромба. Это давало возможность прикладывать электрическое поле параллельно, либо перпендикулярно оси полимерной цепи, совпадающей с большой диагональю ромба.

Лазерное облучение образцов производилось по методике [6] со стороны поверхности контактов в атмосфере кислорода, воздуха, азота или в вакууме с остаточным давлением ~ 0.1 Па. Для измерений образец и значительно меньший по величине последовательный с ним резистор подключали к источнику постоянного напряжения 300 В. При этом контролировались сопротивление образца до и после облучения, послелазерный отклик тока в указанной цепи, а также толщина, оптическая плотность и окраска проводящего слоя, возникающего на облученной поверхности образца. Использовались лазерные импульсы с энергией ~ 0.04 Дж, с длиной волны 530 нм и длительностью 20 нс. После лазерного импульса импульс тока в цепи регистрировался с помощью запоминающего осциллографа, а устанавливаемая величина стационарного сопротивления — тераомметром с постоянным входным напряжением.

До лазерного облучения производилось сравнение величин темновой проводимости, измеренной в вакууме и в атмосфере азота или воздуха. Измерениям предшествовала длительная выдержка образцов в каждой из указанных сред в отдельности вплоть до стабилизации проводимости во времени. Обнаружено уменьшение величины темновой проводимости на несколько порядков при переходе от измерений на воздухе к измерениям в вакууме. Аналогичный результат получен для образцов, выдержанных в атмосфере азота после воздуха. При этом в ходе выдержки образцов в вакууме или азоте темновой ток уменьшается со временем, приближаясь к постоянным значениям. Обнаружено, что темновой ток, как в вакууме, так и в атмосфере азота, подчиняется закону Ома с экспоненциальной зависимостью электропроводности от температуры. Исследование температурной зависимости электропроводности показало, что основной вклад в концентрацию свободных носителей тока дают локальные центры с энергией активации $\Delta E = 0.8-1.0$ эВ независимо от ориентации оси полимерной цепи образца относительно электрического поля.

Было обнаружено, что установление стационарного значения сопротивления образца происходит за ~ 1 мс после лазерного импульса. Про-

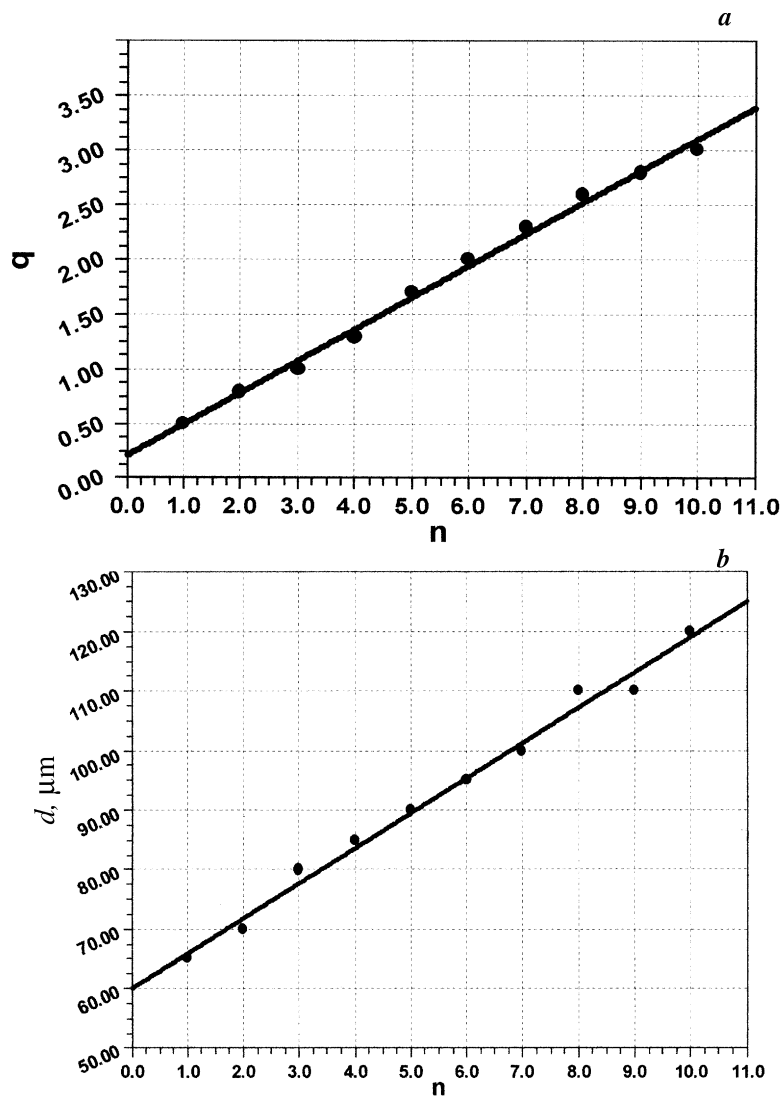


Рис. 1. Зависимость: *a* — логарифма электропроводности слоя в относительных единицах q от числа лазерных импульсов n , *b* — толщины слоя d от числа лазерных импульсов n .

изводились оценки стационарной электропроводности образца (рис. 1, *a*) и толщины образующегося поверхностного слоя (рис. 1, *b*). На рис. 1, *a* представлена зависимость величины q -логарифма электропроводности образца Σ после облучения в атмосфере кислорода к соответствующей величине Σ_0 до облучения от числа лазерных импульсов n . Аналогично получается близкий результат при лазерном облучении на воздухе. Как следует из рис. 1, *a*, величина Σ увеличивается с ростом n по закону, близкому к экспоненциальному, и при $n \geq 3$ величина $\Sigma/\Sigma_0 \geq 10$ и можно считать, что электропроводность образца практически определяется поверхностным слоем, модифицированным в результате лазерного облучения. Эксперименты с механическим или химическим удалением поверхностных слоев и оптическими измерениями обнаружили близкую к линейной зависимость толщины проводящего слоя d от числа импульсов n (рис. 1, *b*). Причем удаление поверхностного слоя практически полностью восстанавливает исходное состояние облученного образца.

Произведем оценку влияния лазерного облучения на коэффициент электропроводности σ исследуемого материала. Принимая, что поперечное сечение проводящего слоя для прохождения тока $\approx d$, можно записать следующее выражение для величины σ :

$$\sigma/\sigma_0 = \Sigma/\Sigma_0 d_0/d,$$

где σ_0 , d_0 — коэффициент электропроводности и толщина исходного образца соответственно. На рис. 2 приведена зависимость от n величины k -логарифма отношения удельной проводимости проводящего слоя σ после облучения к соответствующей величине σ_0 до облучения при $n \geq 3$, т.е. для случая, когда шунтирующим действием образца можно пренебречь.

Следует отметить, что проводящие слои, полученные и содержащиеся в атмосфере кислорода, сохраняют стабильность электропроводности со временем. Однако проводимость слоев, полученных при лазерном облучении на открытом воздухе, со временем уменьшается, приближаясь к исходной величине до облучения, т.е. сопротивление образцов восстанавливается. Скорость восстановления увеличивается при освещении лампой накаливания.

После облучения образцов в вакууме или в азоте их сопротивление падает, а затем восстанавливается за время ≈ 1 мс, что может быть

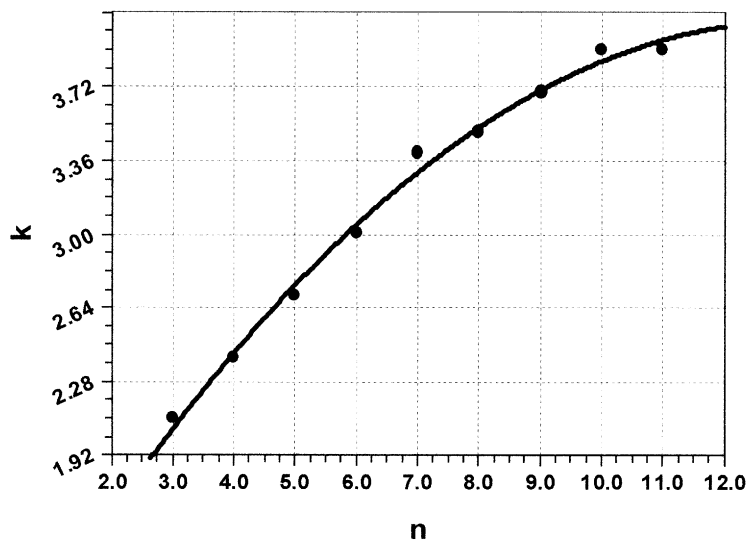


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента электропроводности слоя в относительных единицах k от числа лазерных импульсов n .

объяснено нестационарными тепловыми процессами. Следовательно, в этих случаях необратимых изменений проводимости после лазерного облучения не происходит.

Таким образом, влияние лазерного облучения на проводимость ПДА обусловлено образованием проводящих поверхностных слоев в кислородосодержащих средах. Стабильность проводящих слоев, полученных и сохраняющихся в атмосфере кислорода, позволяет предположить, что их образование связано с фотоокислением поверхностного слоя ПДА под действием лазерного излучения. Окраска облученной поверхности отличается от исходной и после многократного облучения приближается к красному цвету. Обнаружено существенное увеличение (на ~ 1.0) оптической плотности образцов в области длин волн $500\text{--}700\text{ nm}$ за счет поглощения в облученном поверхностном слое как следствие модификации структуры поверхностных слоев.

Список литературы

- [1] *Pool N.J.* et al. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. N 2. P. 507.
- [2] *Masuhara H.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. N 1, 2. P. 103.
- [3] *Srinivasan R.* // Polym. Degradation and Stability. 1987. V. 17. N 3. P. 193.
- [4] *Huang Y., Lou Q., Xu J., Dong J., Wei Y.* // Chin. J. Laers. A. 1999. V. 26. N 8. P. 745–748.
- [5] *Павлинов А.Б., Трайдук Т.Л., Журавлева Т.С., Ванников А.В.* // ХВЭ. 1989. Т. 23. С. 181–182.
- [6] *Павлинов А.Б.* // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. 2000. № 2. С. 90–94.