

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0137-04

激光辐照诱导 PVDF 导电性的研究

姬亚玲, 蒋毅坚

(北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

摘要 采用波长为 248 nm 的准分子激光辐照聚偏氟乙烯(PVDF)薄片,可使其表面电导率从 $10^{-13}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 上升到 $10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,实现了由绝缘到导电的转变。通过调整激光能量密度、环境气氛、脉冲频率和辐照脉冲数等参数,确定出激光辐照诱导 PVDF 导电性的最佳工艺条件。通过对被辐照样进行 X 射线衍射谱(XRD)、拉曼散射光谱和显微分析可知:紫外激光打断了 PVDF 的 C—F 键,并在样品表面生成了石墨导电层是 PVDF 由绝缘态向导电态转变的原因。

关键词 激光技术; 激光辐照; PVDF; 电导率

中图分类号 TN249; TB324 **文献标识码** A

Research on the Electrical Conductivity of PVDF Induced by Laser Irradiation

JI Ya-ling, JIANG Yi-jian

(National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract When the poly vinylidene fluoride (PVDF) disk is irradiated by the laser with wavelength of 248 nm, the surface electrical conductivity of the sample is increased nine orders of magnitude to $10^{-4}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ and the electrical conductivity of initial sample before laser irradiation is $10^{-13}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. With adjusting the laser energy density, the gas atmosphere, the pulse frequency and the number of laser shots, the optimal technological conditions of the laser irradiation was obtained. Based upon the analysis of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and micrographs of the samples, we conclude that laser breaks the C—F bond leaving graphite on the surface of the samples which lead to the transition from an insulator to a conductor.

Key words laser technique; laser irradiation; poly vinylidene fluoride; electrical conductivity

1 引 言

导电塑料可低温加工、大面积制作,具有拉伸性、柔韧性、制作成本低、组件特性好等优点,对未来电子及信息工业产生巨大影响。绝大多数聚合物都是绝缘体,近年来,人们通过表面处理、填料分散复合和导电填料层积复合法等方法制备出多功能导电塑料,使塑料具有半导体及导体双重特性。聚偏氟乙烯(PVDF)具有极高的化学稳定性和高度的绝缘性,是一种被广泛使用的有机压电材料。如能使

PVDF 同时具有半导体或导体性质,将可实现多功能器件一体化,进一步拓宽其应用领域。

激光作为一种新的高能量光束在材料形貌和性能改造方面发挥着无穷的潜力。这种光与聚合物通过光化学反应和伴随的光热反应产生的相互作用多年来引起科学家们的广泛兴趣。准分子激光的高能量光子作用在聚合物表面可引起表面导电性^[1~3],亲水性^[4]和黏结性^[5,6]等多种性能的改变。

本文研究了采用准分子激光辐照压电塑料

基金项目: 国家自然科学基金(10674041)、北京市自然科学基金(2052003)和北京市属市管高等学校人才强教计划和北京市科技创新平台资助课题。

作者简介: 姬亚玲(1980—),女,北京人,硕士研究生,主要从事激光辐照对材料改性方面的研究。

E-mail: shelleyjyl@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—),男,江苏人,教授,博士生导师,主要从事激光材料制备技术和激光拉曼光谱方面的研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

PVDF 后其表面电导率的变化,分析了这种变化与激光能量密度、环境气氛、脉冲频率和辐照脉冲数等参数的关系和导致这种变化的微观机制。

2 实 验

实验所用 PVDF 塑料片由锦州科信电子材料有限公司生产,激光辐照前样品的电导率为 $10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,其他重要性能参数如压电常数 $d_{33} = 20 \text{ pC/N}$;相对介电常数 $\epsilon/\epsilon_0 = 9$;机电耦合系数 $k_{33} = 10\% \sim 14\%$;热释电系数 $p = 40 \text{ C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$ 。

采用 Lambda Physik LPX305iF 型准分子激光器进行激光辐照实验。

将厚度为 $500 \mu\text{m}$ 的压电塑料 PVDF 制成约 $9 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的薄片,固定在电控旋转台的中心位置,设定旋转台转动的速率为 $45^\circ/\text{s}$ 。通过改变离焦量调节辐照在样品上激光光斑的大小。设定波长 248 nm 的准分子激光脉冲频率为 4 Hz ,通过改变激光输出能量和辐照光斑大小控制辐照在样品上的激光能量密度。激光辐照实验在室温、空气条件下进行。

采用四探针法测量辐照后 PVDF 样品的电导率,测量仪器为:SB100A-1 型四探针半导体电阻(导)率测试仪。

采用德国 BRUKER/AXS 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行材料的 X 射线衍射(XRD)谱结构分析;采用 JY 公司 HR800 型激光拉曼光谱仪测量 PVDF 被辐照前后的拉曼光谱,激发波长为 532 nm ,功率 0.35 mW ,积分时间为 100 s ;采用荷兰 FEI 公司生产的 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜(SEM)对样品进行表面形貌观察。

3 实验结果与分析

图 1 是在能量密度(E)为 $220 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的激光辐照下,PVDF 表面导电性随激光脉冲数的变化曲线,图中纵坐标为 PVDF 表面电导率对数值。由该图可以看出,在辐照表面 30 个脉冲后电导率开始发生变化,随着脉冲数量的增加电导率维持在一个比较稳定的数量级上,最大值约为 $1.00 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,但当脉冲数为 500 后电导率急剧下降到绝缘状态,不再具备导电性。

引起 PVDF 表面导电的最大脉冲数随着能量密度的增加而减少,如在能量密度为 $220 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 下引起 PVDF 表面导电的最大脉冲数为 500;而随

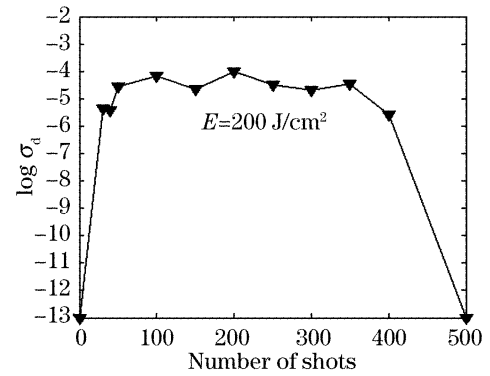


图 1 能量密度 $220 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 激光辐照下 PVDF 表面电导率随激光脉冲数变化

Fig. 1 Graph of the dependence of electrical conductivity of PVDF on the number of laser shots at the energy density of $220 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

着能量密度的增加,如图 2 所示的 $260 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 时,引起 PVDF 表面导电的最大脉冲数下降到 200。引起 PVDF 表面电导率突变的激光能量密度阈值为 $140 \text{ mJ}/\text{cm}^2$,小于这个数值时无论多少个脉冲作用在 PVDF 表面都不能引起表面电导率大的改变。在能量密度大于 $290 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 的激光辐照下,也不再引起 PVDF 表面电导率的变化。总之,过量的脉冲个数下和过高的能量密度下都影响了 PVDF 表面电导率的变化。

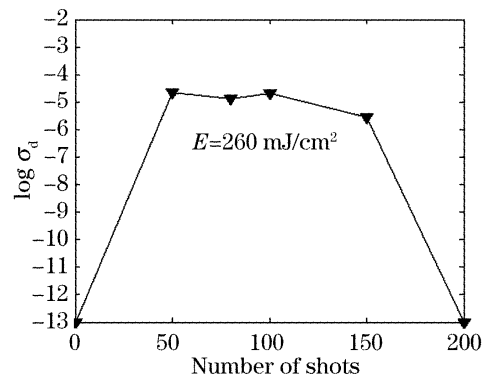


图 2 能量密度 $260 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 激光辐照下 PVDF 表面电导率随激光脉冲数变化

Fig. 2 Graph of the dependence of electrical conductivity of PVDF on the number of laser shots at the energy density of $260 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

图 3 是激光作用前后 PVDF 的 X 射线衍射谱图。从图中可见激光作用前后 PVDF 的结构没有发生明显变化,激光只是作用在材料表面有限的薄层内而不足以改变材料的结构。

图 4 所示为激光辐照前后 PVDF 样品的拉曼光谱。可以看出:激光辐照前后样品的拉曼峰有很大的变化。辐照前的拉曼光谱在 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内只是在 1433 cm^{-1} 处有一个振动峰,为 CH

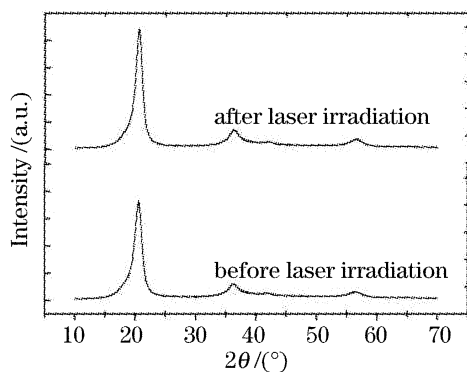


图 3 激光作用前后 PVDF 的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of PVDF samples before and after laser irradiation

的伸缩振动；经过辐照后的样品分别在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处出现了两个新峰，通过用不同波长的激光激发确认这两个新出现的峰是拉曼峰。单晶石墨仅出现 1600 cm^{-1} 处的拉曼峰，而多晶石墨会引发一附加的 1350 cm^{-1} 的拉曼峰^[7]。

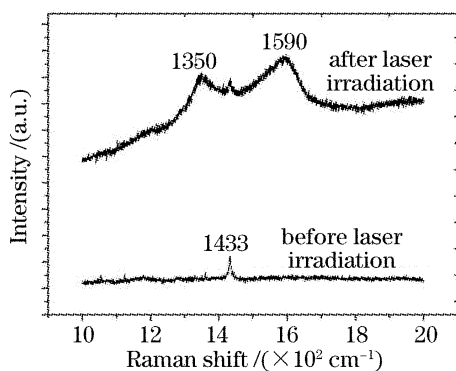


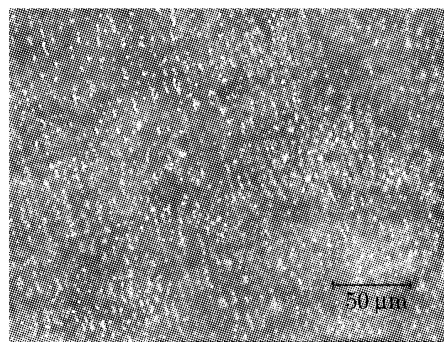
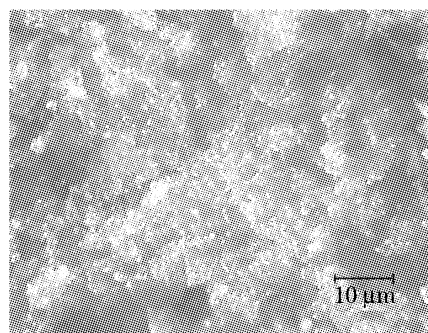
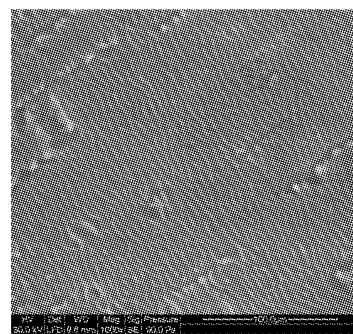
图 4 激光辐照前后 PVDF 的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of PVDF samples before and after laser irradiation

PVDF 塑料的化学式为 $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$ ，当激光辐照 PVDF 表面时，准分子激光可以打断 PVDF 的 C—F 键，从而生成 F_2 气体和单晶与多晶石墨。由于 $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{O}_2$ ，因此，如果将湿润的蓝色石蕊试纸放在激光辐照区旁边，试纸将会变红。实验结果证明了这一点。由此可以认为，激光辐照 PVDF 发生了光化学反应，打断了 PVDF 的 C—F 键，并在其表面生成了具备导电性质的石墨。

图 5 是在光学显微镜下、再经 CCD 采集的成像照片，显示 PVDF 在能量密度为 260 mJ/cm^2 ，150 个脉冲的激光辐照下的表面状态。图中黑色区域是具备导电性的成分，断定其为导电性石墨。图 6 是在光学显微镜下、再经 CCD 采集的成像照片，显示 PVDF 在能量密度为 320 mJ/cm^2 ，100 个脉冲(过高的能量密度)的激光辐照下的表面状态。图 7 是对应图 5 中样品黑色区域在扫描电镜下的表面形貌。图 8 是

在扫描电镜下，能量密度为 220 mJ/cm^2 ，700 个脉冲(过量的脉冲个数)的激光辐照下，PVDF 的表面形貌。从图 6、图 8 可清晰地看出在过高能量密度和过量的脉冲个数下样品表面被激光破坏的状态，这种破坏作用可归结为准分子激光对样品的热作用的结果，从而解释了 PVDF 表面导电性由导电突变为绝缘的原因，即在这种状态的激光辐照后 PVDF 表面不再具有导电性。

图 5 光学显微镜下在能量密度 260 mJ/cm^2 ，150 个脉冲的激光辐照下 PVDF 的表面状态Fig. 5 Optical micrographs of irradiated PVDF samples with laser energy density of 260 mJ/cm^2 for 150 shots图 6 光学显微镜下在能量密度 320 mJ/cm^2 ，100 个脉冲的激光辐照下 PVDF 的表面状态Fig. 6 Optical micrographs of irradiated PVDF samples with laser energy density of 320 mJ/cm^2 for 100 shots图 7 扫描电镜下在能量密度 260 mJ/cm^2 ，150 个脉冲的激光辐照下 PVDF 的表面形貌Fig. 7 SEM micrographs of irradiated PVDF samples with laser energy density of 260 mJ/cm^2 for 150 shots

