

Untersuchungen zur Exoelektronenemission von Polymeren

G. ARABIN, W. KRIEGSEIS und A. SCHARMANN

I. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 27 a, 1378–1379 [1972]; eingegangen am 15. Juli 1972)

Exoelectronemission of Polymers

Exoelectronemission is used for radiation dosimetry. Polymers do not show exoelectronemission.

Die Exoelektronenemission stellt eine empfindliche Methode für die Dosimetrie ionisierender Strahlung dar. In jüngster Zeit werden Anstrengungen unternommen, den Effekt auch für die Neutronendosimetrie nutzbar zu machen. Den bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet liegt folgendes Prinzip zugrunde: Einfallende Neutronen lösen in einer Konverterfolie aus Polyäthylen Rückstoßprotonen aus, die dann ihrerseits das als Unterlage angebrachte eigentliche Dosimetermaterial, z. B. BeO-Keramik, anregen. Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, daß auch die begleitende γ -Komponente des primären Strahlungsfeldes Anregung verursacht, so daß bei der Auswertung eine Differenzbildung zu der Anzeige eines Dosimeters ohne Konverterfolie erforderlich ist. Eine wesentliche Vereinfachung wäre denkbar, wenn sich Kunststoffe nicht nur als Konverter, sondern als direkte Dosimetersubstanzen geeignet erweisen würden. Bisher wurde mit Ausnahme von Chininsulfat jedoch nur die Exoelektronenemission anorganischer Materialien erforscht. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war daher eine orientierende Überprüfung der Exoelektronenemission von organischen Substanzen, speziell von Hochpolymeren.

Wegen der niedrigen Erweichungstemperatur von Kunststoffen beschränkten wir uns auf die optisch stimulierten Elektronenemission (OSEE). Unsere Messungen erfolgten bei 10^{-5} – 10^{-6} Torr mit einem offenen SEV durch Stimulierung mit dem Licht eines 500 W-Projektors. Zur Anregung benutzten wir:

1. 50 kV-Röntgen-Strahlen mit Dosen zwischen 500 R und 3000 R,
2. 10^{12} – 10^{14} α -Teilchen einer ^{210}Po -Quelle (5,3 MeV),
3. 10^{14} – 10^{15} 1 MeV-Protonen (Van-de-Graaff-Beschleuniger mit Protonenströmen zwischen 0,7–1,5 μA),
4. 3 keV-Elektronen aus einer in die Vakuumapparatur eingebauten Elektronenkanone (Elektronenstrom $5 \cdot 10^{-5}$ A, Bestrahlungsdauer 30–300 sec, entsprechend 10^{16} – 10^{17} Elektronen).

In Vorversuchen wurde sichergestellt, daß die in geringfügigem Maße während der Bestrahlung und Messung von den Proben abgegebenen Gase keinen störenden Einfluß besitzen.

Die Anregung mit Röntgen-Strahlung, α -Teilchen und Protonen erfolgte außerhalb der Meßapparatur. In allen Fällen ließ sich trotz hoher Dosen keine OSEE nachweisen. Lediglich nach Elektronenbeschuß im Vakuum war eine Emission zu beobachten (Abb. 1). Wurde sofort nach der Elektronenanregung belüftet, verschwand auch hier die Emission vollständig. Obwohl

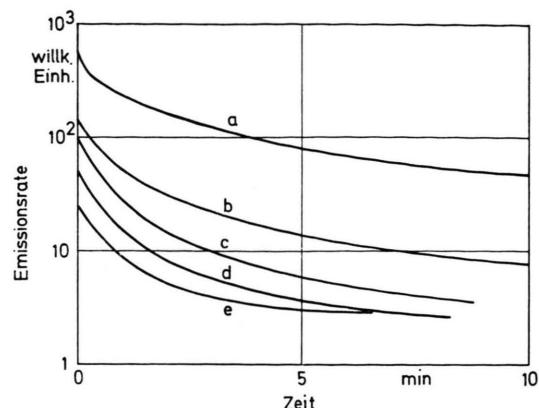


Abb. 1. Abklingkurven der optisch stimulierten Elektronenemission (OSEE) von Kunststoffen nach 5 min Anregung mit 3 keV-Elektronen; a) Teflon, b) Plexiglas, c) Cellidor, d) Novodur, e) Polyäthylen.

durch PARTRIDGE¹ für Polymere die Existenz von Volumenhaftstellen belegt ist, läßt unser Experiment den Schluß zu, daß nach Anregung mit 3 keV-Elektronen nur eine Besetzung von flachen Oberflächenhaftstellen erfolgt, die bei Luftzutritt sofort entleert werden. Die maximal mögliche Flächenladungsdichte (bei Novodur² $5 \cdot 10^{-11} \text{ A} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$) war mit der benutzten Elektronenkanone bereits nach einer Bestrahlungszeit von 10^{-7} sec erreicht.

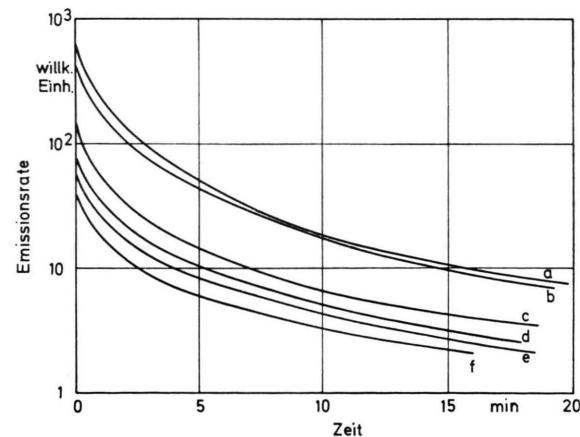


Abb. 2. Abklingkurven der OSEE von Novodur nach 5 min Elektronenanregung; a) 0,5 min Wartezeit, b) 1 min Wartezeit, c) 2 min Wartezeit, d) 5 min Wartezeit, e) 10 min Wartezeit, f) 1 Stunde Wartezeit.

Diese Oberflächenaufladung nach Elektronenbeschuß ist auch im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht stabil. Wie Abb. 2 am Beispiel von Novodur zeigt, tritt schon nach kurzen Wartezeiten zwischen Anregung und Messung bei Dunkelheit eine Haftstellenentleerung auf. Sie folgt dem in Abb. 3 dargestellten Zeitverlauf, wenn man unterstellt, daß die OSEE-Intensität der Aufladung proportional ist. In Kurve a) wurden die Anfangswerte



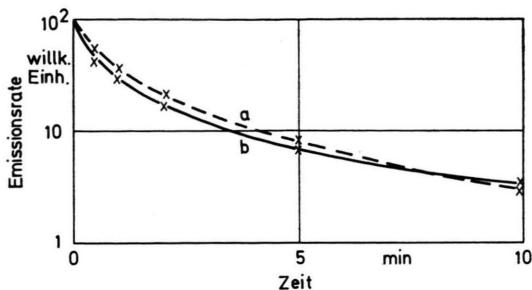


Abb. 3. Dunkelentladung einer angeregten Probe (5 min 3 keV-Elektronen). a) Aus Abb. 2 wurde die Anfangsintensität der Abklingkurven entnommen und gegenüber den Wartezeiten aufgetragen. b) Messung durch punktweise Lichteinstrahlung.

¹ R. H. PARTRIDGE, J. Polymer Sci. A 3, 2817 [1965].

der OSEE aus Abb. 2 übernommen und gegenüber den verschiedenen Wartezeiten aufgetragen. Bei Kurve b) erfolgte während 1–2 sec kurzzeitige Lichteinstrahlung in den angegebenen Meßpunkten. Die Übereinstimmung der beiden Kurven bestätigt, daß durch die kurze Lichteinwirkung die Elektronenkonzentration an der Oberfläche nicht wesentlich verändert wird.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich mit Hilfe der OSEE die Aufladung von Polymeren studieren läßt. Eine Verwendung dieser Materialien als Exoelektronendosimeter ist jedoch zumindest bei optischer Stimulierung auf Grund der gefundenen Ergebnisse nicht möglich.

Der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Wissenschaften danken wir für Zuwendungen.

² E. ZIMMER, Dissertation, Erfurt 1969.

Thermoelectric Properties of High-Conductivity Solid Electrolytes

ALDO MAGISTRIS, ELISABETTA PEZZATI,
and CESARE SINISTRI

Centro di studio per la termodinamica ed elettrochimica
dei sistemi salini fusi e solidi del CNR
Istituto di Chimica Fisica, Università di Pavia (Italy)

(Z. Naturforsch. 27 a, 1379–1381 [1972]; received 7 June 1972)

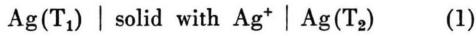
The thermoelectric powers of the solid high-conductivity phases of the salts: AgI, KAg₄I₅, RbAg₄I₅, NH₄Ag₄I₅, (CH₃)₄NI·6.5 AgI, Ag₃HgI₄ and Ag₃SI have been measured by means of a silver-electrode thermocell. On the basis of the data the transport entropies of the silver ion have been calculated. Moreover the possibility to obtain heats of transport from thermoelectric measurements has been briefly discussed.

Reprint requests to Prof. CESARE SINISTRI, Istituto di Chimica Fisica della Università di I-27100 Pavia (Italy), Viale Taramelli.

Introduction

In the last years several high-conductivity solid electrolytes have been found¹, among which those based on AgI are very interesting: they have a crystalline structure that allows a high mobility of the Ag⁺ ions, their transport number being very close to unity.

The aim of this work is the study of the thermoelectric behaviour of some such solids in thermocells of the type:



The thermoelectric power ε for (1) is given by²:

$$\varepsilon = \frac{1}{F} (S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{*+} - S_e^*) \quad (2)$$

where: F =Faraday's constant; S_{Ag} =entropy of the silver metal; $S_{\text{Ag}}^* \equiv Q_{\text{Ag}^+}^*/T + S_{\text{Ag}^+}$ =transport entropy of the silver ion (S_{Ag^+} is the partial ionic entropy of

Ag⁺ in the solid and $Q_{\text{Ag}^+}^*$ is the heat of transport of Ag⁺); S_e^* =transport entropy of the electron in the metal. Numerical values for S_{Ag} and S_e^* are available in literature³: from (2) S_{Ag}^{*+} can be easily calculated by means of the experimental values of ε .

Results

Plots ε vs. $1/T$ are given in Figs. 1 and 2, respectively for α -AgI and for the compounds KAg₄I₅, RbAg₄I₅, NH₄Ag₄I₅ and (CH₃)₄NI·6.5 AgI (the last recently found by OWENS⁴): in each case the high-conductivity temperature range is considered. Figure 3 reports the results obtained for Ag₃HgI₄ and Ag₃SI.

Values of ε , along with the corresponding transport entropies of the silver ion as calculated according to (2), are summarized in Table 1.

It can be observed that the transport entropies for the investigated MeAg₄I₅ salts are close to the value $4/5 S_{\text{Ag}}^{*+}$ as calculated for α -AgI: this might mean that going from α -AgI to MeAg₄I₅ the S_{Ag}^{*+} and Q_{Ag}^{*+} terms remain approximately constant. For what regards α -Ag₃SI the thermoelectric power shows a strong and non-linear dependence on $1/T$: probably, for this compound, the transport mechanism is not a single one and there are also electronic contributions.

TAKAHASHI et al.⁵ have recently reported the following thermoelectric measurements on the solids

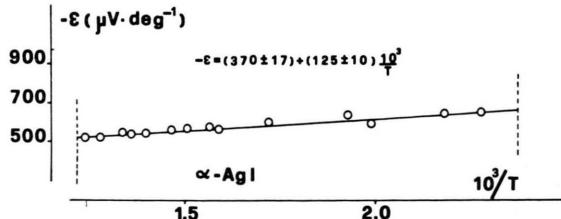


Fig. 1. Thermoelectric power of α -AgI (from 147 to 552 °C) as a function of $1/T$ (°K).