

科研简报

电子束辐照聚酰亚胺薄膜 的热刺激电流研究

王玉芬 曹晓珑 刘耀南

(西安交通大学, 西安)

摘要 报道用热刺激电流研究聚酰亚胺薄膜受电子束辐照前后试样中陷阱密度的变化, 并对这些试样进行了介电性能的研究。通过不同辐照剂量下相应的热刺激电流表示了陷阱密度的变化与辐照剂量的关系。在 75℃ 时热刺激电流(TSC)曲线出现一显著的电流峰, 峰值位置与辐照剂量无明显关系。实验表明辐照使各个能级下的陷阱密度均匀变化, 并与辐照剂量成指数关系。介质损耗因数随辐照剂量增加而升高。当辐照剂量为 5×10^6 Gy 时, 陷阱密度和介质损耗因数均出现反常变化。

关键词 辐照, 热刺激电流, 陷阱, 聚酰亚胺薄膜

空间技术和核技术的发展使得聚合物越来越多地应用于许多辐照场合。为使材料能可靠地应用于辐射环境, 对有机高聚物材料耐辐射性能的研究已越来越引起人们的兴趣^[1]。受高能电离辐射的作用, 聚合物材料的分子结构会发生变化。材料中的陷阱密度变化, 也表现出材料的电性能发生变化。至今, 众多实验研究仅注意研究材料的机械性能, 介电特性等宏观性能^[2-4], 很难表征材料微观结构受辐照的影响及其与宏观电性能变化之间的相互联系。本文用高电场下的热刺激电流(TSC)理论描述聚酰亚胺薄膜受高能电子束辐照后陷阱密度的变化, 通过测量介质损耗因数频谱研究介电性能与辐照吸收剂量之间的关系, 从中揭示材料微观结构受辐照影响的程度及其与宏观电性能变化的联系。

理论分析

宏观的热刺激电流实质上是介质内部的载流子微观迁移的结果, 通常由下面三个原因引起: (1)偶极子极化; (2)离子即热离子极化; (3)陷阱电荷的热激发。前两种极化所导致的 TSC 具有明显的方向性, 无需外施电场就能形成明显的 TSC, 而由陷阱电荷热激发所产生的 TSC 则与介质自身的内电场有关, 一般由于这种内电场很小, 热发射载流子在迁移过程中要发生再陷阱化及与异号电荷复合等情况, 使得 TSC 很小, 甚至为零^[5], 因此, 必须有外施电场的作用才能形成明显的 TSC。

聚酰亚胺薄膜受高能电子束辐照而产生陷阱。测量了辐照前及经不同剂量辐照的试样的 TSC, 研究受辐照试样相对于原始试样的变化, 因而可忽略两种极化对 TSC 的影响, 仅考虑陷阱电荷的贡献。

采用了 Simmons 的高电场 TSC 技术^[6,7]。与低电场 TSC 相比, 这一技术可忽略受激载流子的再陷阱化和复合过程, 不仅可以求解到分布能级情况下的近似解, 而且可以直接从 TSC 曲线得到陷阱密度、陷阱能级谱等陷阱参数。

介质中陷阱捕获电子的能级位于导带底 E_c 和费米能级 E_F 之间, 如图 1 所示。由于试样因电子束辐照而带电, 因此忽略空穴的作用, 仅考虑陷阱化电子对电流的贡献。

当温度 T 以一定的速率 β 上升时, 即 $T = T_0 + \beta t$, 介质中的陷阱化电子对电流的贡献为^[6]

$$I_n = \frac{1}{2} q L \int_{E_F}^{E_c} f_0(E) N(E) e_n(E, T) \exp\left[-\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T e_n(E, T) dT\right] dE \quad (1)$$

式中, q 为电子电量, L 为介质的厚度, $f_0(E)$ 为能级 E 处电子的初始占据率, 一般设 $f_0(E) = 1/2$, $N(E)$ 为能级 E 处的陷阱密度

$$e_n(E, T) = \gamma \exp[(E - E_c)/kT]$$

为能级 E 处的陷阱化电子在温度 T 时的热发射速率, γ 为电子的逃逸频率, 常在 $10^{10} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 间变化, 现选取 $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ^[7], k 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度。

一般来说, 由于聚合物介质结构无序, 使得介质中的陷阱是任意分布的, 因而式(1)中的积分无法用解析方法求得, 但通过某些技巧去分析被积函数^[7], 可得如下近似解

$$I_n = \frac{1}{2} q L f_0(E_{mn}) D N(E_{mn}) \quad (2)$$

式中, $D = 1.2 \beta (E_c - E_{mn})/T$, E_{mn} 是对电流起主要作用的电子陷阱能级深度, 可用下式表示

$$\Delta E = E_c - E_{mn} = T(1.92 \times 10^{-4} \log \frac{\gamma}{\beta} + 3.2 \times 10^{-4}) - 0.0155 \quad (3)$$

由式(2)可知, 高电场 TSC 正比于能级 E_{mn} 处的电子占据陷阱密度, 因此, 通过式(2)、式(3)分别把电流和温度转换为陷阱密度和陷阱能级, 则 TSC 曲线直接提供了禁带上半部的电子陷阱分布图像。

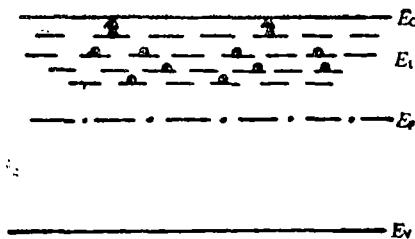


Fig 1. Distribution of trapping levels in dielectrics

实验结果与分析

聚酰亚胺薄膜试样厚度为 $32 \mu\text{m}$, 其辐照由地那米(Dynamitron)加速器在室温、空气中进行, 辐射吸收剂量的范围为 $1 \times 10^3 - 5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 。辐照停止以后测量试样的 TSC 和介电频谱。由于试样中存贮的电荷是由电子束注入引起, 试样带电的等效电荷面密度可由表面电位测量得到, 因此, 该 TSC 测量不同于常规的

TSDC 测量, 而是直接进行升温并在有校正电压作用的情况下记录 TSC 曲线。升温速率 β 由温度程序控制仪自动控制, $\beta = 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在测量过程中, 试样两端施加了校正电压 $V_c = 100 \text{ V}$, 使试样电场足够高, 从而可忽略再陷阱化对 TSC 的影响。根据上面的分析可分别把温度和电流转换为陷阱能级和陷阱密度, 从而得到陷阱能级谱

$$N(E_{mn}) = \frac{2 I_n}{q L D f_0(E_{mn})} \quad (4)$$

和式(3)。

图 2 是聚酰亚胺薄膜在受到电子束辐照吸收不同剂量后的 TSC 谱图。由图可见, 所有的 TSC 谱中共存一个显著的 TSC 峰, 峰值的位置大约在 0.90 eV (约 75°C), 且峰值位置随吸收剂

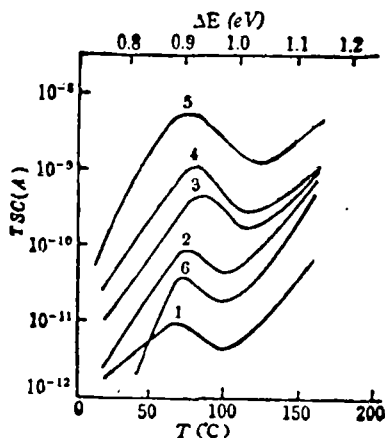


Fig 2. TSC spectrum of PI films irradiated by electron beam.
 $\beta = 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ $V_C = 100\text{ V}$ The absorbed doses (Gy) of curve: (1) 0 (2) 1×10^3 (3) 1×10^4 (4) 1×10^5 (5) 1×10^6 (6) 5×10^6

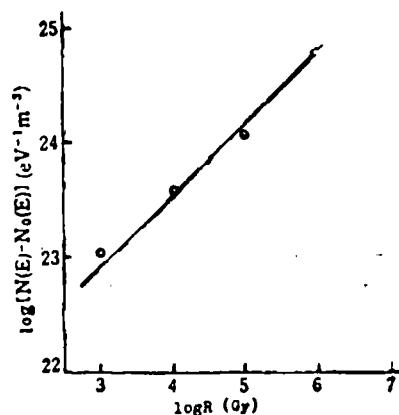


Fig 3. The relation between the logarithm of trap densities produced in PI films by irradiation and the logarithm of absorbed doses
 $\Delta E = 0.90\text{ eV}$

量的改变而基本不变。可以认为,在 1×10^3 — $5 \times 10^6\text{ Gy}$ 的吸收剂量范围内,电子束注入到聚酰亚胺薄膜内的对这一 TSC 峰起主要作用的陷阱能级深度与吸收剂量无关。也就是说,高能电子束辐照在薄膜中产生的陷阱的最可能的能级深度为 0.90 eV ,而且这一最可能能级深度不随吸收剂量改变而变化。由图还可看到,对不同的陷阱能级,在 1×10^3 — $1 \times 10^6\text{ Gy}$ 的吸收剂量范围内,试样的 TSC 随吸收剂量升高而增大,即试样中的陷阱密度 $N(E)$ 随吸收剂量而相应增加。这是因为高能电子束辐射作用于聚合物材料时,射入介质的电子在与介质分子链的碰撞过程中逐步失去其能量,因原子取代或自由电子-正离子对产生而在材料中出现新的陷阱。随辐射吸收剂量的增加,射入介质的电子数逐步增多,因而在介质中所产生的新陷阱也逐步增多。在一定的温度范围内, TSC 曲线随吸收剂量近似均匀增大,温度较高时增加得少些,因而可以推论,辐照在试样中所产生的陷阱是试样中原有陷阱的扩展,能量 $< 1.05\text{ eV}$ 时陷阱扩展速度较高,而较深能级处的陷阱则相对来说要扩展得慢一些。当吸收剂量高达 $5 \times 10^6\text{ Gy}$ 时,试样中的陷阱密度反而下降了。

图 3 示出了不同吸收剂量试样 TSC 峰值所对应的陷阱密度相对于原始试样的变化值的对数与吸收剂量的对数的变化关系。由图可见,在 1×10^3 — $1 \times 10^6\text{ Gy}$ 的吸收剂量范围内,薄膜中因高能电子束辐照而产生的陷阱密度的对数与吸收剂量的对数近似符合线性关系,并可得经验公式

$$\log[N(E) - N_0(E)] = A \log R + B \text{ 或写成 } N(E) - N_0(E) = CR^A$$

式中, A 、 B 、 C 为经验常数。由上式可知,电子束辐照薄膜时因辐照而产生的陷阱密度随吸收剂量的增加而呈指数上升。这说明在一定的吸收剂量范围内,电子束辐照在薄膜中造成的缺陷随吸收剂量升高而增多,导致薄膜的绝缘性能逐步下降。

由图 2、3 可看到,当辐射吸收剂量高达 $5 \times 10^6\text{ Gy}$ 时,试样中的陷阱密度反而下降了。这与 Ieda 等^[8]和 Long 等^[9]所报道的高剂量辐照使聚合物材料体积电阻率回升和使材料中未成对电子密度下降等情况是一致的。Ieda 等认为是对试样施加了高电场(约 $2 \times 10^5\text{ V/M}$)所致, Long 等则认为是材料分子链无规断裂,游离基结合成小分子析出介质所致。本文认为这一现象的起因为:辐照剂量过高导致聚酰亚胺分子链无规断裂,产生苯基、苯氧基、酮基、自由电子等分子小物析片和游离基,这些分子小片和游离基彼此之间要相互结合,形成二氧化碳、苯等气体或小分子产

出介质, 因此, 留在介质内的陷阱捕获电子数目迅速下降, 陷阱密度随之下降, 从而导致介质损耗下降。由此可以推论, $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 是薄膜受高能电子束辐照被损坏的吸收剂量。这与文献报道是一致的^[1,10]。

为了证实前面对受辐照薄膜 TSC 谱的解释, 测量了试样受不同吸收剂量的电子束辐照后的介质损耗频谱。实验发现, 在各个吸收剂量下薄膜的介质损耗因数与频率的关系具有相同的变化趋势。选择 110 Hz 和 1 MHz 这两个频率作出介质损耗因数随辐射吸收剂量的对数变化的曲线, 如图 4 所示。可以看到, 在 $1 \times 10^3 - 1 \times 10^6 \text{ Gy}$ 剂量范围内, 薄膜的介质损耗因数随吸收剂量升高而逐渐增大。这是因为高能电子束辐照, 在聚酰亚胺薄膜中产生了新的缺陷,

导致介质的电导损耗明显上升。介质损耗因数与吸收剂量的对数近似满足线性关系, 表明辐照在介质中产生的新陷阱是在原有陷阱的基础上延伸和扩展而形成的。当辐射吸收剂量增加至 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时, 介质损耗因数偏离了上升趋势, 呈现出突降, 这也说明当聚酰亚胺分子链因高剂量电子束辐照而产生断裂时, 介质中的大量缺陷集中在一起会结合成小分子产物而析出介质, 导致介质的电导损耗迅速下降。同时, 分子链的断裂也使得介质的松弛损耗下降了, 因此表现出介质损耗因数在 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 吸收剂量时发生突降。介质损耗因数的测量也表明 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 是薄膜受高能电子束辐照而被损坏的吸收剂量, 与 TSC 谱的结果一致。

结 论

用 TSC 法和介电频谱测量研究了聚酰亚胺薄膜受电子束辐照后试样内部陷阱的变化及其对材料结果和电性能的影响。通过分析可知, 聚合物受到电子束辐照时, 材料中的陷阱密度发生了变化。TSC 法分析表明薄膜在受到 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 剂量的电子束辐照后, 陷阱密度偏离上升趋势而下降了。介电谱分析也表明介质损耗因数在 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 吸收剂量时下降了。这是由于辐照剂量较高时, 聚酰亚胺分子链会发生无规断裂, 链裂所产生的大量分子小片和游离基相互结合成小分子产物析出介质, 使得介质内的陷阱中心迅速减少引起的。由实验结果推得聚酰亚胺薄膜的受损剂量为 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 。薄膜在被破坏以前辐照导致的陷阱密度的增加与辐照剂量成指数关系, 介质损耗因数随辐照剂量增大而上升。

感谢上海电缆厂杨琪如先生对辐照提供了热情帮助。

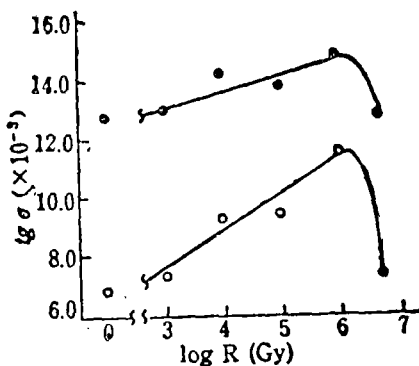


Fig 4. Variation of dielectric dissipation factor of PI films irradiated by electron beam with the logarithm of absorbed doses room temperature, RH = 45% (●) 1 MHz; (○) 110 Hz

参 考 文 献

- 1 Laghari J R, Hammoud A N. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1990, NS-37: 1076
- 2 王铭钧, 殷 明, 张和康. 上海交通大学学报, 1990, 24(1): 101
- 3 Hammoud A N, Laghari J R, Krishnakumar B. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1987, NS-34: 1822
- 4 Ferl J E, Long E R. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1981, NS-28: 4119
- 5 王力衡. 介质的热刺激理论及其应用. 科学出版社, 1988
- 6 Simmons J G, Taylor G W. Phys. Rev. B, 1972, 5: 1619
- 7 Simmons J G, Taylor G. W. Tam M C. Phys. Rev. B, 1973, 7: 3714
- 8 Ieda M, Kosaki M, Yamada Y, Shinohara U. Annual Report Conference on Electrical Insulation, 1964: 29—33
- 9 Long S A T, Long E R, Ries H R, Harries W L. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1986, NS-33: 1390
- 10 Schulman H, Ginell W S, Nuclear and Space Radiation Effects on Materials, NASA, 1970: sp-8053

(稿件收到日期: 1990年10月4日)

THERMALLY STIMULATED CURRENT INVESTIGATION OF POLYIMIDE FILMS IRRADIATED BY ELECTRON BEAM

Wang Yufen Cao Xiaolong Liu Yaonan

(Xian Jiao Tong University, Xian)

ABSTRACT The variation of trap densities in polyimide films with the irradiation dose are investigated by TSC, together with the study of the dielectric property. At 75℃ a TSC peak appears, and the peak position has no obvious relation with the irradiation dose. It is found that the trap densities at each energy depth varies homogeneously with the action of irradiation, and increases exponentially with the absorbed dose. At the same time the dielectric dissipation factor increases with the dose. However, an extraordinary change is seen at the dose of 5×10^6 Gy.

KEYWORDS Irradiation, Thermally stimulated current, Trap, Polyimide, Film