

# $\gamma$ 辐照聚对苯二甲酸乙二酯驻极体的解俘获电流与分立陷阱

张兴元

周漪琴

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026) (青岛大学化学系, 青岛 266071)

**摘要** 0.5—4 MGy 大剂量  $\gamma$  射线辐照聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的结果表明, PET 分子链断裂, 含氧的苯环基团浓度增大。且随辐照剂量提高, 受辐照 PET 驻极体受陷载流子的解俘获电流增大, 陷阱深度加深。结构变化导致结构缺陷种类增多, 使分立陷阱数由非晶的二个增至四个。

**关键词**  $\gamma$  辐照, 聚对苯二甲酸乙二酯, 解俘获电流, 分立陷阱

高聚物等有机固体的结构欠序、晶界和杂质等缺陷使电子价带与导带间的禁能隙中出现局域能级(陷阱), 载流子会被局域于这些缺陷附近, 出现电荷存储现象, 从而影响载流子的输运过程。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等半晶性聚合物由于复杂的聚集态结构, 能隙内具有多种局域能级分布<sup>[1]</sup>。研究驻极体热激电流(TSC)的解俘获电流峰( $\rho$ 峰), 可得到有关陷阱的平均深度等信息<sup>[2]</sup>。由于能隙中密集分布的局域能级, 所以 $\rho$ 峰反映的是不同局域能级(分立陷阱)解俘获电流的叠加。分离出TSC谱中各分立陷阱电流峰, 可进一步揭示聚集态结构和载流子输运过程的关系。业已研究证明,  $\gamma$ 辐照对载流子输运过程有较大影响<sup>[3,4]</sup>, 但有关 $\gamma$ 辐照引起PET聚集态结构改变对载流子输运过程的影响却研究较少。本文用TSC方法研究了大剂量 $\gamma$ 辐照PET膜驻极体的解俘获电流与分立陷阱性质, 建立了分子链长度、结构与分立陷阱数及深度的内在关系。

## 1 实验部分

将非晶PET厚片(厚度500  $\mu\text{m}$ , 常州绝缘材料厂提供)在室温下用<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 辐射源经不同时间辐照, 剂量率为8 kGy/h, 得到具有不同分子链长度的试样。辐照后试样经双面镀铝作电极, 在日本东洋精机公司制造的驻极体热分析仪(电流感量 $10^{-12}\text{A}$ , 输入阻抗高于 $10^{12}\Omega$ )上测得常规TSC温度谱(极化场强 $E_p = 50\text{ kV/cm}$ , 极化温度 $T_p = 80^\circ\text{C}$ , 极化时间 $t_p = 20\text{ min}$ ), 在5  $^\circ\text{C}$ 的温度间隔下分离出各试样的分立陷阱解俘获电流峰。

试样的结构分析采用Fourier变换红外外光声光谱FTIR/PAS, 170 SX型FTIR分光光度计和JDV-1型光声探测器, 动镜扫描速率0.2498  $\text{cm/s}$ 、分辨率4  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$ 气氛下扫描1500次; 广角X射线衍射, 日本理学D/max-r/AX射线分析仪,  $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, Ni滤波; 紫外和可见光吸收光谱, 日本UV-240型分光光度计, 以未经辐照的非晶试样作参比; 和分子量分布测定, Waters-150 C型凝胶渗透色谱仪, PET分级标样以作参比, 溶剂为邻氯苯酚, 淋洗液为氯仿等分析方法。试样的基本结构参数如表1所示。

收稿日期: 1991-10-14

Tab 1. Basic structural parameters of  $\gamma$ -irradiated PET

Sample code	Irradiation dose /MGy	Number average molecular weight $\times 10^3$	Weight average molecular weight $\times 10^4$	Dispersion degree
0. R-0	0	6.58	1.83	2.77
1. R-1	0.51	4.46	1.69	3.78
2. R-2	1.21	4.45	1.72	3.87
3. R-3	2.05	4.08	1.47	3.61
4. R-4	3.01	3.13	1.34	4.26
5. R-5	4.02	2.66	1.33	4.98

## 2 结果与讨论

在不同的升温速率下首先测得表1各试样在室温以上的常规热激电流温度谱图。由图1所示的R-3试样的谱图(其它试样的谱图形状类似)中可见从低温到高温依次出现 $\alpha$ 峰(对应于被冻结主链链段的偶极热松弛运动)和 $\rho$ 峰(对应于受陷载流子在热激发下的解俘获)。随升温速率提高,两个峰均向高温区移动,电流值也随之增大。

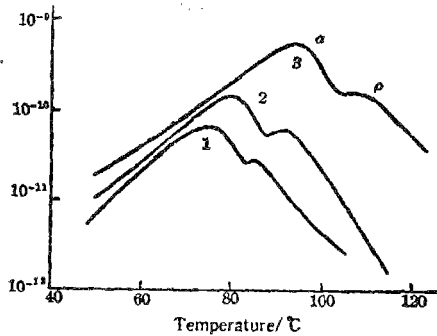


Fig 1. Thermally stimulated current of specimen R-3 at various heating rate for (1) 2°C/min (2) 5°C/min (3) 15°C/min

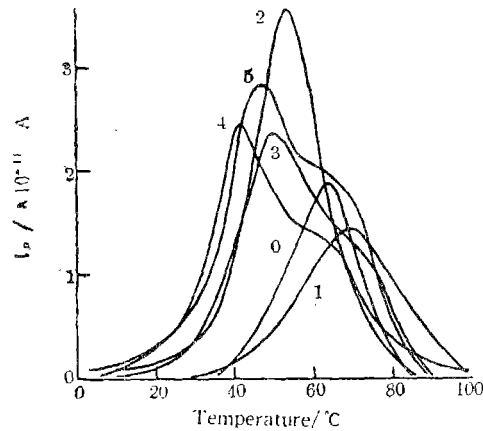


Fig 2. Detrapping current curves of  $\gamma$ -irradiated PET samples  $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$  (0) R-0 (1) R-1 (2) R-2 (3) R-3 (4) R-4 (5) R-5

用热激电流峰分离法<sup>[5]</sup>将 $\alpha$ 峰分离,可得到完整的解俘获电流峰(见图2)。当辐照剂量达到约2MGy(平均分子量约减少三分之一)时,除通常的 $\rho$ 峰外,又出现了一个类似于取向PET的新的 $\tau$ 峰(深陷阱中受陷载流子的解俘获电流峰)<sup>[6]</sup>。由图2可以确定在一定升温速率下受陷载流子解俘获电流峰出现的温度范围。在此温度范围内用极化温度扫描法<sup>[7,8]</sup>在温度间隔 $\Delta T$ 为5°C的条件下测得试样的分立陷阱解俘获电流峰。图3为实测的试样R-5的解俘获电流峰和各分立陷阱峰。可见解俘获电流峰共由四个分立陷阱的解俘获电流所贡献。表2列出了所有试样的测试结果。非晶试样(R-0)的解俘获电流峰由二个分立陷阱的解俘获电流所贡献,随辐照剂量增大,分立陷阱数逐渐增多,由非晶的二个增至R-5的四个。

根据 Simmons 等<sup>[9]</sup>由高场理论得到的半经验方程

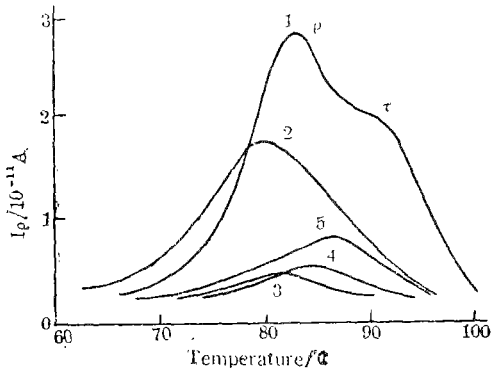


Fig 3. The current peaks of discrete trapping levels of specimen R-5  $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$

Tab 2. The discrete trapping levels of  $\gamma$ -irradiated PET

Sample code	No. of discrete trapping level	Depth of discrete trapping level $\Delta E_i/\text{eV}$			
R-0	2	1.17	1.22		
R-1	3	1.29	1.33	1.36	
R-2	3	1.35	1.39	1.40	
R-3	3	1.47	1.49	1.51	
R-4	3	1.53	1.56	1.57	
R-5	4	1.65	1.66	1.68	1.69

$$\Delta E = T_m [1.92 \times 10^{-4} \log(s/\beta) + 0.32 \times 10^{-3}] - 0.0155 \quad (1)$$

在不同的升温速率下测定解俘获电流峰,可计算出陷阱的平均深度  $\Delta E$ 。式中  $T_m$  为出现电流极值时的温度,  $s$  为频率因子,  $\beta$  为升温速率。由此也可计算出各分立陷阱深度  $\Delta E_i$ , 列于表 2 中。

图 4 为陷阱深度和辐照剂量的关系。随辐照剂量的增大, 陷阱深度加深。由图中可见, 在大剂量(0.5—4 MGy)  $\gamma$  辐照下分立陷阱深度约分布在 0.05—0.07 eV 的范围内。图 4 还给出了解俘获电流极值与辐照剂量的关系。辐照剂量增大, 尽管分立陷阱数增多, 陷阱加深, 但解俘获电流也增大, 这与由 PET 拉伸取向形成的陷阱性质正好相反<sup>[2]</sup>。

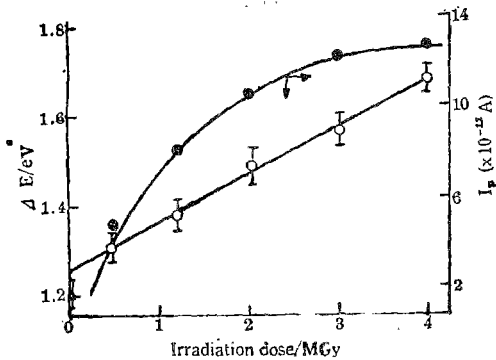
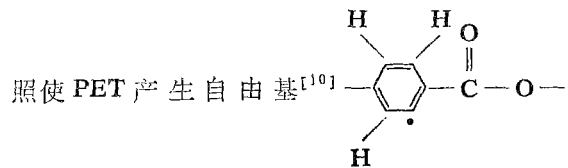
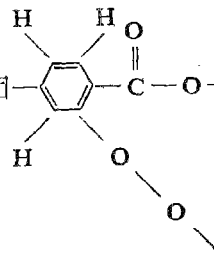


Fig. 4 Correrlation of the depth distribution of discrete trapping levels and the maximum of detrapping current ( $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) with irradiation dose

由表 2 可见当  $\gamma$  辐照剂量升高达 3 MGy 时, 分立陷阱数一直保持在三个。当辐照剂量增到 4 MGy 时, 出现了四个分立陷阱峰。宽角 X 射线衍射和 FTIR/PAS 谱的研究说明在试样中并没有明显的晶区形成, 也无任何分子链构象的改变。但是试样在  $1500\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  范围内的谱带却随  $\gamma$  辐照剂量的增大明显发生变化。试样在  $1500\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  范围内的谱带与分子链上苯环的  $\nu_{C=C}$  振动有关, 大剂量  $\gamma$  辐



(I), 与空气中  $\text{O}_2$  结合则生成含吸电子氧的苯环基团



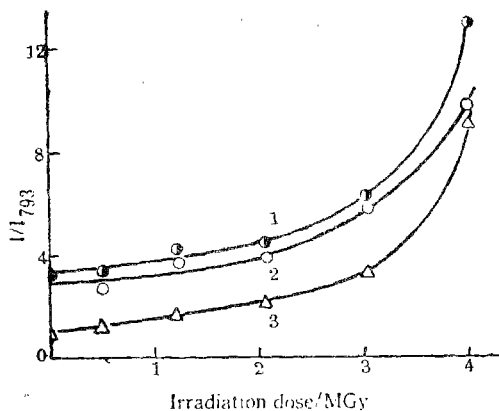


Fig 5. Correlation of the intensity of stretching vibration band of phenyl C=C with the irradiation dose

(1)  $I_{1505}/I_{763}$  (2)  $I_{1574}/I_{793}$  (3)  $I_{1519}/I_{793}$

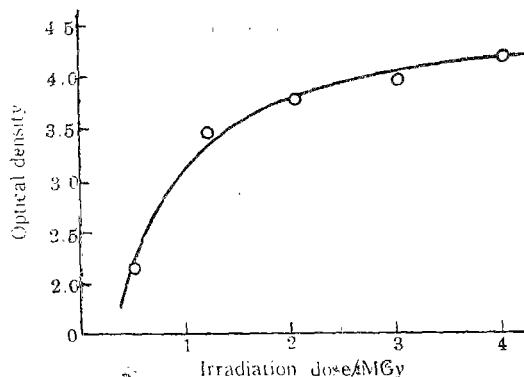


Fig 6. The maximum optical density increase with the rise of irradiation dose

振动变化,表现在红外光谱中为  $1510 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  和  $1577 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  范围内的谱带强度改变<sup>[11,12]</sup>。以  $793 \text{ cm}^{-1}$  作为内标参比谱带<sup>[13]</sup>得到的光声信号强度比  $I/I_{793}$  如图 5 所示。图中三个谱带的光声信号强度随  $\gamma$  辐照剂量增大都明显上升,说明所含基团(II)的浓度随辐照剂量增大而升高。图 6 示出的紫外可见光最大光密度随辐照剂量升高而增强的关系也表明经  $\gamma$  射线辐照后试样所含基团(II)的浓度随辐照剂量升高而增加。

$\gamma$  辐照效应的重要特征是分子链的交联或降解。在实验所用的剂量范围内,没有发现凝胶形成, PET 呈降解型。从表 1 可知,随辐照剂量增大分子链被切断, PET 平均分子量逐渐变小。根据分散度的测试结果,分子量分布也变得越来宽。因此大剂量  $\gamma$  辐照的结果是 PET 的分子链被切断,平均分子量降低,以及分子链中含氧取代基的苯环基团浓度提高。这些结构改变必然会引起在分子链断裂处、带有吸电子氧的苯环基团处以及低分子量物质产生处等产生新种类的结构缺陷,导致新的陷阱产生,表现为分立陷阱数增大。由此也引起平均陷阱深度加深。由图 4 示出的解俘获电流极值随辐照剂量增大而升高的关系还可看出这种由大剂量  $\gamma$  辐照产生的结构缺陷(形成的陷阱)对载流子的限制能力较弱,剂量升高,陷阱加深,但解俘获电流却增大。

以上讨论说明 PET 在大剂量  $\gamma$  射线辐照后,聚集态结构发生了改变,产生与取向、结晶等形成的性质不同的陷阱。由于分子链断裂和基团(II)产生所导致的新种类结构缺陷,不仅使陷阱平均深度加深,解俘获电流增大,而且使陷阱种类增多,分立陷阱数由非晶的二个增至 R-5 的四个,并使分立陷阱深度出现  $0.05-0.07 \text{ eV}$  的分布范围。

### 参 考 文 献

- 1 Seanor D A. Electrical Properties of Polymers, Academic Press, New York: 1982: 21
- 2 Zhou Y, Zhang J, Zhang X, Yang J. Makromol. Chem., 1983, 189: 2153
- 3 周漪琴, 吴汉卿, 章吉祥. 辐射研究与辐射工艺学报, 1988, 64: 17
- 4 Gross B; Sessler, G M. Electrets, Springer-Verlag, Berlin: 1980: 217
- 5 Turnhout J van. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam, 1975: 61
- 6 Zhang X, Zhou Y, Zhang J. Proceedings of the 7th International Symposium on Electrets, Ed. by

- Gerhard-Multhaupt R, Kunstler W etc., Berlin: 1991: 618
- 7 余珏, 刘尚琪, 钱人元. 高分子通讯, 1985, (4): 282
- 8 Vanderschueren J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, 15: 873
- 9 Simmons J G, Taylor G, W. Phys. Rev., 1972, B 5: 1619
- 10 Turner D T, Dole M. The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, New York: 1973, 1-2: 137
- 11 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿, 实用红外光谱学. 石油工业出版社, 北京: 1982: 170
- 12 Bellamy L J; 黄维垣, 聂崇实译. 复杂分子的红外光谱. 科学出版社, 北京: 1975: 73
- 13 Schmidt P G. J. Polym. Sci., 1963, A-1: 1271

## DETRAPPING CURRENT AND DISCRETE TRAPPING LEVELS OF $\gamma$ -IRRADIATED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE ELECTRETS

Zhang Xingyuan

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Zhou Yiqin

(Qingdao University, Qingdao 266071)

**ABSTRACT**  $\gamma$ -irradiation of a large dose (0.5—4 MGy) leads to the breaking of macromolecular chain and the rising of group density of phenyl with oxygen in (polyethylene terephthalate) (PET) films. The detrapping current of trapped charge carriers and the depth of trapping level of irradiated PET electrets increase with increasing irradiation dose. Due to the change of molecular structure, the kinds of structural defect rise resulting in increase of the number of discrete trapping levels (from two of amorphous to four of R-5).

**KEYWORDS**  $\gamma$ -irradiation, Polyethylene terephthalate, Detrapping current, Discrete trapping level