

## 聚酯薄膜中的热释光与热激电流\*

范 勇 朱永亮 张玉春 雷清泉

(哈尔滨理工大学)

**摘 要** 同时测量了聚酯薄膜的热释光与热激电流谱,用作者提出的自动分离法对光强或电流与温度的关系进行了分析.发现低温峰(150~250K)具有复杂的能级分布,其分布宽度近似为0.24~0.46eV,受陷阱流子的初始浓度分布函数呈近高斯型.将TSC及TL谱中低温宽峰归结为薄膜中-COO-基团的局部运动导致受陷阱流子的热释放.

**关键词** 热释光 热激电流 聚酯 自动分解 同时测量

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2001)04-0415-05

## THERMALLY STIMULATED CURRENT AND THERMOLUMINESCENCE IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM

FAN Yong ZHU Yongliang ZHANG Yuchun LEI Qingquan\*\*

(*Institute of Electric and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology,  
Harbin 150040*)

**ABSTRACT** The thermoluminescence (TL) and thermally stimulated current (TSC) curves in polyethylene terephthalate (PET) films have been simultaneously measured, and analyzed by using auto-separating method. The results show that the distribution of trap energy level at low temperature peak is complex, the ranging of trap depth is from 0.24 to 0.46eV, and the initial carrier concentration distribution in trap can be approximated to Gauss type. The origin of the broad peak at low temperature side in TSC and TL spectra can be attributed to the thermal release of trapped carriers caused by local motion of -COO- groups in PET.

**KEY WORDS** thermoluminescence, thermally stimulated current, polyethylene terephthalate, auto-resolving, simultaneously measuring

热发光(TL)和热激电流(TSC)可用于研究高聚物的结构转变、分子运动、陷阱结构、以及空间电荷的贮存和输运特性,并已获得广泛应用<sup>[1,2]</sup>.热发光和热激电流的同时测量能给出丰富的信息<sup>[3]</sup>,例如,利用单一热激弛豫分别测量上述两种谱时,就会因为试样热历史而严重干扰测

\* 国家自然科学基金资助项目 59977003. 2000年9月8日收到初稿; 2001年5月28日收到修改稿.

本文联系人: 雷清泉, 哈尔滨市 150040, 哈尔滨理工大学电气与电子工程学院

\*\* To whom correspondence should be addressed

量结果;而同时测量就会得出 TSC 与 TL 的峰温几乎相同.于是,可将两种现象归结为电子从相同能级或相同类型陷阱的退陷.因此,只有消除热历史的影响,两种谱的测量结果才有精确的对应关系,比较两者的结果才有意义<sup>[4,5]</sup>.本文同时测量了聚酯(PET)薄膜中的热发光和热激电流谱,并首次用自动分解曲线的方法<sup>[6,7]</sup>分析了测量结果,不仅得出的载流子活化能(或陷阱能级)分布范围 0.24~0.53eV,与传统采用的局部加热谱分解法的结果 0.23~0.50eV 相一致<sup>[8]</sup>,而且还得到了活化能的分布函数特征.

## 1 实 验 方 法

用本实验室研制的装置同时测量了 TL 和 TSC(图 1).

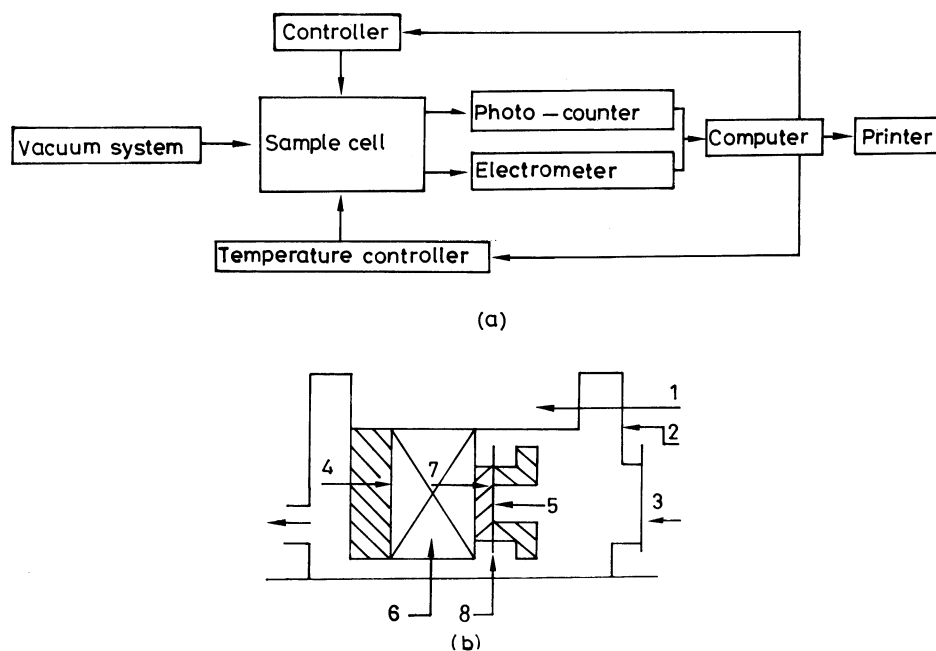


图 1 TL 和 TSC 同时测量装置 (a) 和样品室结构的框图 (b)

Fig.1 Block diagram of measuring apparatus for thermoluminescence (TL) and thermally stimulated current (TSC) (a) and diagram of sample cell (b)

1-Liquid nitrogen, 2-Stainless body, 3-Quartz window, 4-Cooling plate,  
5-Front-electrode (Semitransparent electrode), 6-Heater, 7-Rear-electrode, 8-Sample.

图中,样品室是测量装置的核心,它包括电极、加热器和冷却器以及石英窗口等.将样品置于样品室内两个电极之间,真空度为 0.65mPa.用计算机控制加热器和冷却器使样品线形升温.TL 和 TSC 信号分别由石英窗口和电极引出,经过各自的测量系统采集数据传入计算机,通过数据处理将测量结果在屏幕或打印机上输出,获得实验曲线.

将 PET 薄膜制成直径为 30mm、厚度为 30 $\mu$ m 的样品,在一面蒸镀直径为 20mm 的 Al 电极,另一面蒸镀直径为 20mm 的半透明金电极.在 70 $^{\circ}$ C 下真空短路干燥 48h.将样品放入测量

装置, 在 50 °C 下极化 30min, 极化电压是 1300V, 然后迅速将其冷却到 -150 °C, 在保持极化电压的条件下, 以 500W 高压汞灯照射样品 30min, 光源与样品的距离约为 15cm. 然后移去激发源, 接入光子计数器和静电计, 进行等温衰减. 当信号不再衰减时, 以 3 °C /min 的速率线性升温, 同时记录 TL 和 TSC 信号.

## 2 结果与讨论

从图 2 可以看到, 在 150~250K 范围内 TL 和 TSC 都具有一个峰, TL 的峰温约为 194K, TSC 的峰温约为 208K, 很明显 TSC 的峰稍向高温处移动. 这同 Chen 的讨论一致<sup>[9]</sup>. 在 255K 到 320K 之间 TSC 还具有另一个峰.

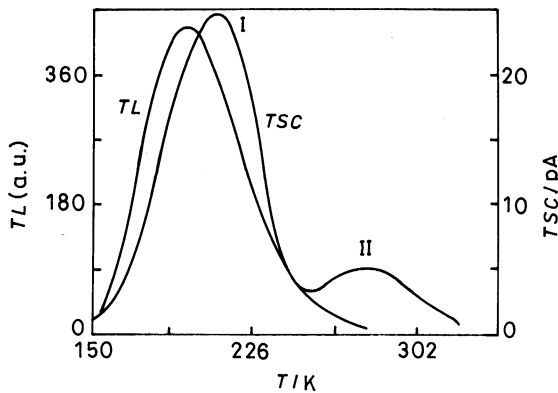


图 2 PET 的 TL/TSC 同时测量曲线

Fig.2 Thermoluminescence (TL) and thermally stimulated current (TSC) spectra simultaneously measured

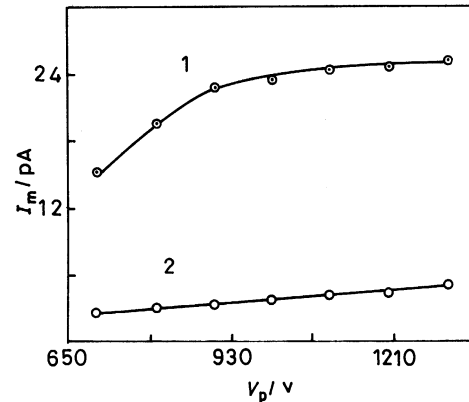


图 3 TSC 峰值与极化电压的关系

Fig.3 Thermally stimulated current (TSC) peak value as a function of poling voltage  $V_p$

如果曲线峰值 ( $I_m$ ) 与极化电压 ( $V_p$ ) 呈线性关系, 那么, TSC 的两个峰来自偶极机制<sup>[10]</sup>, 否则, 来自空间电荷机制<sup>[11]</sup>. 在图 3 中, 曲线 1 与 TSC 曲线的峰 I 对应, 曲线 2 与 TSC 曲线的峰 II 对应. 可见, TSC 峰 I 是空间电荷机制, 而峰 II 是偶极机制.

TL 和 TSC 在低温处有一个宽峰, 但并不是一个简单的孤立峰. 由于聚合物 PET 内具有准连续的能级, 实验曲线实际上包含了许多密集的子过程, 它们相互交叠, 最后构成了宽度很宽的峰<sup>[12]</sup>. 本文用自动分解曲线方法<sup>[6,7]</sup>对 TL 和 TSC 的实验曲线进行了处理 (图 4 和图 5). 根据每个子过程的活化能  $E$ 、频率因子  $s$  和陷阱中初始载流子浓度  $n_0$  的值, 还可以作出  $n_0$ - $E$  和  $s$ - $E$  的曲线 (图 6 和图 7). 首先, 可以看到, 对于 150~250K 这个峰, TL 的分解结果显示  $E$  的变化范围是从 0.25~0.46eV, 陷阱中载流子初始浓度的分布在  $E=0.31$ eV 处具有极大值, 且具有近似高斯型的分布. 对于 TSC 的分解结果, 在 150~250K 的峰,  $E$  的变化范围为 0.24~0.44eV, 陷阱中载流子浓度的初始分布在  $E=0.36$ eV 处有极大值, 也具有近高斯型分布, 并与 TL 的结果相似. 图 2 所示的 TSC 与 TL 的两个低温宽峰的峰温 (~190K) 基本一致, 这不仅证实同时测量的有效性, 也说明此峰起源于同一种分子运动, 一般认为起源于 PET 主链中 -COO- 基的

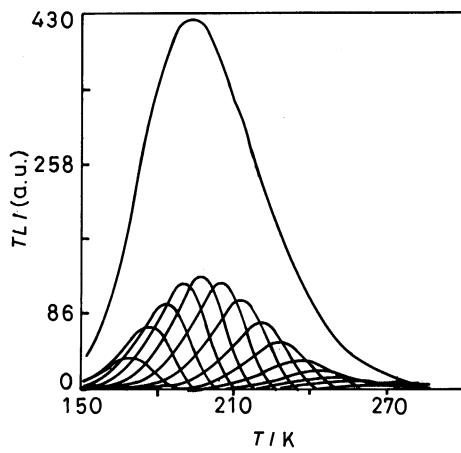


图 4 自动分解的 TL 曲线

Fig.4 TL spectra auto-separated

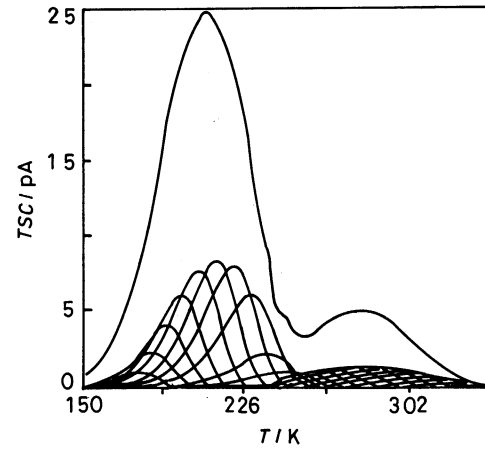


图 5 自动分解的 TSC 曲线

Fig.5 TSC spectra auto-separated

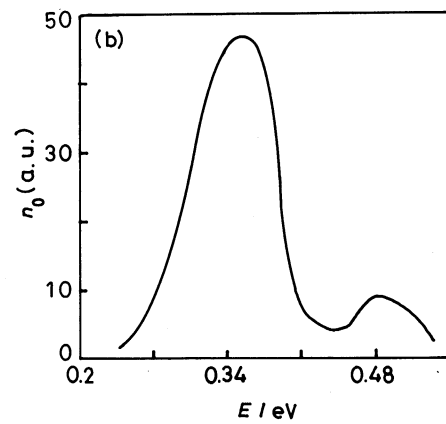
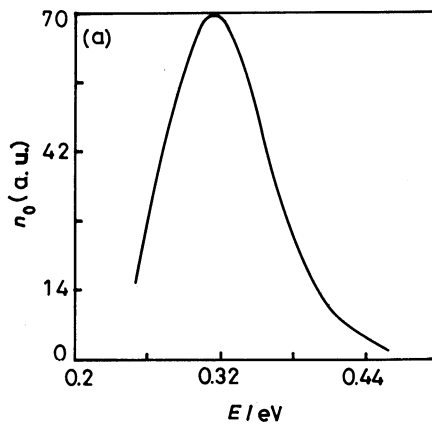
图 6 起始载流子浓度  $n_0$  的分布曲线

Fig.6 Initial carrier concentration in the traps as a function of activation energy from TL (a) and from TSC (b)

运动<sup>[11]</sup>,也可以将其归结为电子从同类型陷阱(或相同能级)的退俘获.对于TSC的高温峰, $E$ 的变化范围为0.45~0.53eV,陷阱中载流子初始浓度的极大值处于 $E=0.48\text{eV}$ 处,其分布形式复杂,可能对应分子链段的运动.

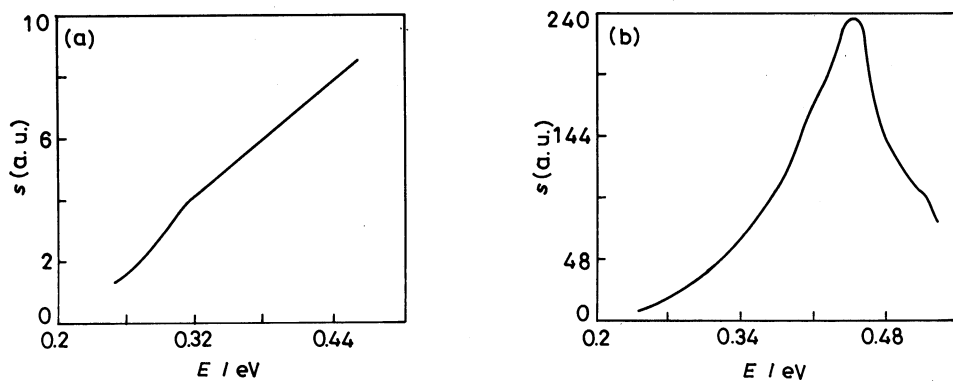
图 7 频率因子  $s$  的分布曲线

Fig.7 Frequency factor as a function of activation energy from TL (a) and from TSC (b)

### 3 结 论

1. PET 在 150~250K 温度范围之间的峰起源于 PET 主链中  $-\text{COO}-$  的局部运动造成的受陷载流子热释放. 陷阱活化能变化范围是 0.24~0.46eV, 陷阱中载流子初始浓度的分布具有近似高斯分布的形式.

2. 在 250~320K 之间的峰, 对应分子链段的运动, 其陷阱活化能变化范围是 0.45~0.53eV, 陷阱中载流子初始浓度的分布具有较复杂的形式.

### 参 考 文 献

- 1 R.Chen, Y.Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Process* (Pergamon Press, Oxford, 1981) p.231
- 2 S.W.S.McKeever, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970) p.49
- 3 R.J.Fleming, IEEE Tran. On Electrical Insulation, **24**, 523(1989)
- 4 A.E.Blake, A.Charlesby, K.J.Randle, J.Phys. D: Appl.Phys., **7**, 759(1974)
- 5 Markiewicz, R.J.Pleming, J.Phys. D: Appl.Phys, **21**, 349(1988)
- 6 Q.Lei, X.Wang, Y.Fan, J.Appl.Phys., **72**, 4254(1992)
- 7 Yong Fan, Xuan Wang, Weiguo Zhang, Qingquan Lei, J.Phys. D: Appl.Phys., **32**, 2809(1999)
- 8 Y.Takai, K.Mori, T.Mizutani, M.Ieda, J.Polym.Sci, part B, **16**, 1861(1978)
- 9 R.Chen, J.Appl.Phys., **42**, 5899(1971)
- 10 T.Mizutani, Y.Suzuoko, M.Ieda., J.Appl.Phys., **40**, 2408(1977)
- 11 C.Bucci, R.Fieschi, G.Guidi, Phys.Rev., **148**, 816(1966)
- 12 Y.Takai, K.Mori, J.Phys D:Appl.Phys., **11**, 991(1978)