

聚合物材料空间电荷陷阱模型及参数*

廖瑞金^{1)†} 周天春¹⁾ George Chen²⁾ 杨丽君¹⁾

1) (重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044)

2) (南安普顿大学电气与计算机学院, 英国南安普顿 SO17 1BJ)

(2010年8月18日收到; 2011年3月23日收到修改稿)

采用电声脉冲测量技术研究了直流电场下低密度聚乙烯材料的电荷入陷和脱陷特征. 发现在不同电场周期下样品的电荷衰减呈现不同的特征, 为此提出了一个简单的基于两陷阱水平的入陷和脱陷模型, 并计算了相应的参数, 如陷阱能级和密度. 确定了不含任何添加剂的低密度聚乙烯样品中存在的两种水平的陷阱能级分别为: 较浅陷阱能级 0.77—0.81 eV 对应的浅陷阱电荷密度为 $(1.168—1.553) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$; 较深陷阱能级 0.96—1.01 eV 对应的深陷阱电荷密度为 $(1.194—4.615) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. 最后初步验证了材料的深陷阱能级和对应的深陷阱电荷密度随老化而增加, 可考虑将模型中的两能级陷阱参数作为老化诊断特征参量.

关键词: 聚合物, 空间电荷, 陷阱, 老化

PACS: 72.20.Jv

1 引言

彻底理解聚合物绝缘材料的电介质性能对于电力和电子工业安全高效地利用这些材料意义重大, 以聚乙烯为代表的聚合物材料广泛应用于电力电缆等高压电气绝缘, 随着我国超特高压输电的需求, 对绝缘水平提出了更高的要求, 高场强下的电荷动力学及电场特性在决定电介质电气性能方面有着至关重要的作用. 以电声脉冲 (PEA) 原理为代表的空间电荷测绘技术^[1] 在过去几十年得到长足发展, 极大丰富了固体电介质空间电荷的知识, 使得空间电荷在不同电介质会议中成为不可或缺的重要主题. 研究表明^[2,3], 可以通过空间电荷测量获取定量的信息以反映聚合物材料老化 (如电、热、电热联合等场作用) 后的微观变化, 但空间电荷与材料降解 (老化) 作用的微观内在机理仍然未得到很好的解释. 最新的研究表明, 电荷入陷和脱陷现象显示空间电荷现象可能与材料中发生的老化紧密联系^[4,5]. 然而, 固体电介质中的入陷和脱陷是与材料微观结构相关的复杂话题, 需要进一步研究电

荷形态与陷阱的关系. 表征陷阱的一个重要手段是研究电荷入陷和脱陷的时变特征. 获取材料内部陷阱信息及特征的方法有很多, 代表性的如热刺激退极化电流法 (TSC)^[6]. TSC 通过一系列升温变化获取材料电流随温度变化的电流图谱, 根据图谱的峰值可求解出对应的陷阱能级和陷阱分布信息. 但该方法获取材料的电荷信息的过程需要对材料进行一系列变温行为, 导致材料内微观形态结构发生了不可逆转的变化, 而从电气设备绝缘材料的绝缘评估的角度来看, 这种破坏性测量手段不宜实际应用, 因而发展受到限制.

基于此, 本文采用一种非破坏性的空间电荷测试手段, 即电声脉冲法 (PEA) 获取材料在加压和去压过程的空间电荷动力学过程. 本文提出了一个基于浅陷阱和深陷阱的两水平陷阱能级理论模型, 从本质上解释此动力学过程; 获得了同时考虑浅陷和深陷的电荷动力学, 实现了对电介质电荷入陷与脱陷相关的研究特征. 并用 PEA 法测量了施加电压和电压移除后的电荷衰减特征^[7], 求解出模型中的陷阱能级和陷阱电荷密度参数.

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2011CB209401)、国家创新研究群体基金 (批准号: 51021005) 和输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室自主研究项目 (批准号: 2007DA10512710401) 资助的课题.

† E-mail: rjliao@cqu.edu.cn

2 电荷陷阱动力学模型描述

2.1 电荷注入

固体电介质电荷载体可从电极和材料内部电离注入, 之前笔者大量的实验研究表明 [8], 对同种材料电荷很可能是从电极注入, 如肖特基注入 [9]、隧道效应 [10] 等电流注入机理. 因模型简化需要, 考虑最简单的情况: 即电流随着施加电场指数增长并随时间指数衰减. 时间效应可以从空间电荷方面解释, 电极附近电场将会随着入陷的空间电荷形成而减少, 而局部电场的减少导致衰减的电流注入. 因此, 电荷注入电流密度可表示为

$$J(Et) = J_0 \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right], \quad (1)$$

式中 J_0 为在电场 E_0 时的初始电流密度, E 为外加电场, τ 为与材料总的陷阱入陷特征相关的常数.

2.2 电荷入陷过程

为简化数学处理, 暂不考虑从浅陷到深陷的入陷过程. 此外, 注入的电荷主要分布在电极附近, 可忽略注入电荷的复合过程.

假定 N_1 和 N_2 是浅陷阱和深陷阱的总数, σ_1 和 σ_2 分别为浅陷阱和深陷阱单位捕获截面, 浅陷阱和深陷阱中捕获的电荷分别为 n_1 和 n_2 . 则有以下等式表征电荷入陷过程

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{J\sigma_1}{q}(N_1 - n_1), \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{J\sigma_2}{q}(N_2 - n_2), \quad (3)$$

式中 q 为载流子电荷电量.

2.3 电荷脱陷过程

当外加电场移除时, 入陷电荷数量随时间衰减, 这就是电荷脱陷过程. 入陷的电荷载体从陷阱中脱离有不同的机理, 如光辅助脱陷、声辅助脱陷、冲击电离和隧道效应 [11]. 本文试验中没有光和冲击电离等效应, 因此电荷脱陷过程仅为热作用下的电荷运动过程. 同样, 从深陷到浅陷的脱陷过程也暂时不做考虑. 因此, 描述去捕获过程的数学表达式为

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1, \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -k_2 n_2, \quad (5)$$

式中 k_1 和 k_2 分别为浅陷和深陷的热脱陷率常数. 热脱陷常数为

$$k_{th} = N_c v_{th} \sigma_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right). \quad (6)$$

式中 N_c 为导带中的有效陷阱密度, v_{th} 为电荷热运动速率, E_t 为陷阱能级, k 为玻尔兹曼常量, T 为温度.

2.4 电荷陷阱动力学

基于上述描述的入陷与脱陷过程, 填充浅陷和深陷密度的变化率为

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{J\sigma_1}{q}(N_1 - n_1) - k_1 n_1, \quad (7)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{J\sigma_2}{q}(N_2 - n_2) - k_2 n_2. \quad (8)$$

捕获的电荷总变化率是式 (7) 和式 (8) 的综合, 为

$$\frac{dn}{dt} = \frac{J\sigma_1}{q}(N_1 - n_1) - k_1 n_1 + \frac{J\sigma_2}{q}(N_2 - n_2) - k_2 n_2. \quad (9)$$

上述等式为有外加电压的情况, 当电场移除时, 电荷衰减过程即为热脱陷过程, 总陷阱电荷变化率为

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_1}{dt} + \frac{dn_2}{dt} = -k_1 n_1 - k_2 n_2. \quad (10)$$

3 空间电荷测量实验及结果

为证实提出的模型, 测量了低密度聚乙烯 (LDPE) 样品的空间电荷. 使用的样品为商用无添加剂的 LDPE, 样品厚度约为 180 μm . 空间电荷是在室温下测量的.

为减弱注入两电极的电荷的复合过程, 外加电压和持续时间控制较低, 这样正负电荷复合效应可以近似忽略.

图 1 为不同加压时间后的电荷衰减空间电荷情况. 样品外加电压为 4 kV, 加压时间分别为 2 min 和 10 min 的数据, 可看出对于 2 min 加压情况注入的负极电荷占主导, 并且总电荷衰减非常快; 当加压时间增加到 10 min 时, 样品中正负电荷均存在, 但均有初始的快速衰减和随后的剩余电荷更慢的速率衰减.

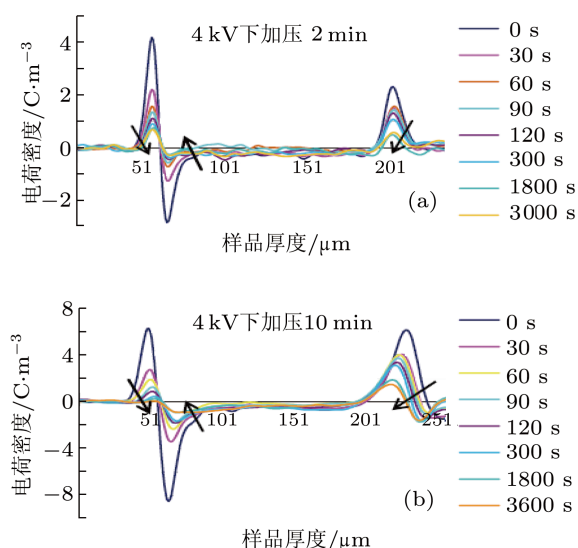


图1 电场移除后的空间电荷衰减 (a) 加压 2 min; (b) 加压 10 min

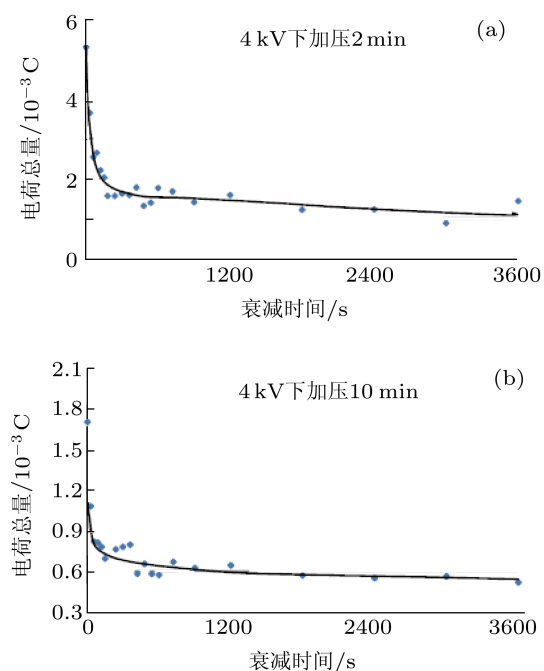


图2 不同施压时间下入陷总电荷的衰减 (a) 加压 2 min; (b) 加压 10 min

为进一步估计材料中电荷总量的变化, 可将图1的电荷密度积分, 求得总电荷的总量为

$$Q = \int_0^d |\rho(x)| \cdot S \cdot dx, \quad (11)$$

式中 $\rho(x)$ 为电荷密度, S 为电极区域面积, d 为样品厚度. 由于正负电荷有相同的趋势, 在本文研究中计算了总电荷.

图2为不同加压时间后总电荷与衰减时间的关系. 可以看出, 首先, 两种情况下总陷阱电荷都是

先快速衰减接着是慢衰减, 同时结果显示入陷的电荷数目随电压作用时间增加而增多.

4 陷阱模型参数及讨论

4.1 陷阱模型参数计算

可通过数值计算获得模型中的参数, 如深陷阱和浅陷阱的陷阱的能级和密度, 它们与材料微观结构有关. 参数变化可能反映材料中发生的老化. 考虑陷阱脱陷的过程, 由(10)式求解出陷阱电荷密度如下:

$$n(t) = n_{10}\exp(-k_1 t) + n_{20}\exp(-k_2 t). \quad (12)$$

由实验数据得到的空间电荷密度的分布函数, 见图1, 再根据(11)式积分得到不同衰减下的时间材料体内的总电荷量 $Q(t)$ (图2), 从而得到对应的不同衰减时间下的陷阱电荷密度 $n(t) = \frac{Q(t)}{qSd}$, 最后根据(12)式拟合出得到热两种陷阱的热脱陷速率 k_1 , k_2 以及陷阱电荷密度 n_{10} , n_{20} . 计算结果和曲线拟合分别见表1和图3.

表1 深浅陷阱模型参数计算结果

模型参数	2 min 加压	10 min 加压
k_1	0.1755	0.09754
k_2	0.0001636	0.0001219
$n_{10} \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$	1.168	1.553
$n_{20} \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$	1.194	4.615

表1中两者数值上差异显著, 它们分别代表了浅陷阱和深陷阱能级大小, k_1 在数值上是 k_2 的上百倍, 这说明电荷从浅陷阱脱陷比从深陷阱容易得多. 2 min 和 10 min 的 k_1 和 k_2 计算结果相差不大, 与理论一致.

2 min 加压过后, 材料中深陷阱和浅陷阱中同时积聚了一定量电荷, 数值上浅陷阱密度是深陷阱密度的 20 倍多, 这说明电荷在浅陷阱较深陷阱更容易捕获电荷. 而 10 min 加压后, 有类似两种陷阱电荷积聚, 不同的是有更多的电荷被深浅陷阱捕获, 但两者的比例较 2 min 加压有所减少, 说明加压时间越长, 入陷电荷的陷阱类型将发生改变.

大致上, 从图3的拟合曲线可以看出, 电荷随时间衰减过程由两部分时间常数组成, 均为开始 [0—30 s, 图3(b)] 的快电荷衰减和接下来 [> 100 s, 图3(a)] 的慢电荷衰减, 进一步定量表明了存在两

类能级水平陷阱.

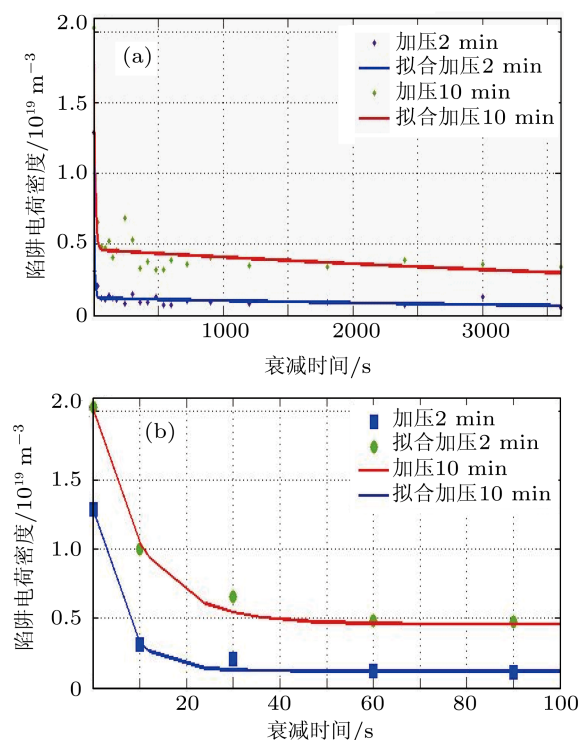


图3 不同加压时间下空间电荷衰减曲线及拟合结果 (a) 衰减时间为 0—3600 s 的整体曲线; (b) 前 100 s 衰减的局部放大图

4.2 讨论

4.2.1 陷阱能级

绝缘材料中存在的物理和化学缺陷会同时捕获电荷, 并且不同类型的缺陷会对应不同的陷阱能级. 有必要进一步讨论本模型的参数与相应陷阱能级的关系.

根据等式 (6) 的热脱陷理论, 陷阱能级为

$$E_t = kT \ln \left(\frac{N_c v_{th} \sigma_c}{k_{th}} \right). \quad (13)$$

如果 (13) 式中所有的参数均已知, 则可同时计算出深浅陷阱能级. k_{th} 可通过实验数据拟合确定, N_c 和 v_{th} 是对应不同材料的常数, 此处取 $N_c = 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $v_{th} = 10^5 \text{ s}^{-1}$ [9]. 而对应于不同缺陷, 陷阱会捕获注入到材料中的电子或空穴. 捕获中心通常根据他们的捕获截面来确定, 由前面的模型介绍中已知浅陷阱的捕获截面大于深陷阱, 取 σ_1, σ_2 分别为 10^{-14} 和 10^{-18} m^2 [11,12].

再结合实验数据拟合得到的电荷热运动速率 k_1, k_2 , 可分别估计出深浅陷阱能级: 浅陷阱能级在 0.77—0.81 eV; 深陷阱能级在 0.96—1.01 eV. 值得一提的是, 由于 PEA 测量系统的限制使得更浅陷

阱检测不到 [5], 但本文研究明显显示, 材料中确实有两种类型的陷阱存在, 分别对应于相应的缺陷存在. 已有研究表明, 浅陷阱对应材料物理缺陷, 而深陷阱则反映了材料中的化学缺陷. 本文中所使用的材料是无添加剂的低密度聚乙烯 (LDPE) 样品, 主要是由物理缺陷导致的浅陷阱占主导, 这与文献研究结果一致 [13].

4.2.2 陷阱密度

同时, 由实验数据还可得出浅陷阱和深陷阱的陷阱电荷密度, 随着加压时间增长深浅陷阱电荷密度均增加. 计算的陷阱电荷密度的数量级和文献中较一致 [14].

根据我们提出的模型, 可得到浅陷阱和深陷阱电荷密度 n_{10}, n_{20} 的表达式分别如下:

$$n_{10} = A_1 N_1 / (A_1 + k_1) \times \{1 - \exp[-(A_1 + k_1)t]\}, \quad (14)$$

$$n_{20} = A_2 N_2 / (A_2 + k_2) \times \{1 - \exp[-(A_2 + k_2)t]\}. \quad (15)$$

由此看出, 陷阱电荷密度与对应的参数 A, N 以及 k 有关, 且为时间 t 的函数. 根据 PEA 试验测量和数值计算可确定 A, N 和 k 等参数, 从而得出陷阱电荷密度和陷阱密度的关系.

显而易见, 在本文的 LDPE 样本中, 浅陷阱电荷密度多于深陷阱电荷密度, 这与前面讨论的深浅陷阱能级分布一致. 并与已有文献 [13] 对高密度聚乙烯 (HDPE), 交联聚乙烯 (XLPE) 及 LDPE 等材料陷阱能级对比研究结果一致.

同时, 可看出陷阱电荷密度同时也反映了对应的深浅陷阱密度, 加压过程可忽略入陷过程中的热脱陷作用, 在一定加压时间作用后, 可认为陷阱均被填满, 由 (14), (15) 式近似认为 N_1, N_2 在数值上即为对应的 n_{10} 和 n_{20} . 因此, 空间电荷测量可作为研究材料陷阱捕获特征有效且灵敏的一种手段. 不同的材料以及材料不同条件 (如老化前后) 下会呈现不同的陷阱特征, 这些特征可能并不能通过常规的化学方法 (如拉曼光谱分析) 得到 [15], 但却可以通过空间电荷测量及对应的数值计算分析得到.

4.2.3 陷阱能级与密度、材料老化的内在关联

为验证本模型及参数能否对聚合物材料老化的微观变化的内在表征, 计算了之前电老化前后的

样品的空间电荷陷阱特征参量. 图4为试验得到的交流电老化前后LDPE样品的空间电荷总量随时间衰减的变化曲线. 由图4可明显看出, 交流电老化后, 电荷衰减过程样品明显减慢, 说明老化过程中可能产生了一定密度的更深能级的陷阱.

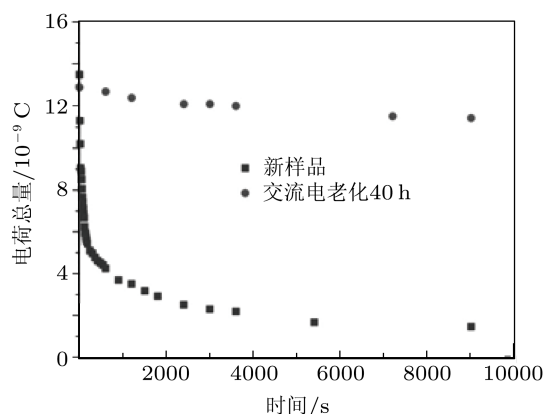


图4 交流电老化前后空间电荷随时间衰减曲线^[15]

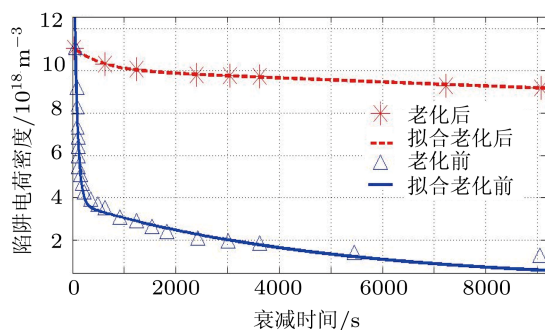


图5 交流电老化前后空间电荷衰减曲线及拟合结果

应用前述模型中的参数可求取出曲线对应的深陷阱陷阱的能级水平和对应的陷阱密度如图5所示: 深陷阱能级水平为1.09—1.31 eV, 与之对应的深电荷陷阱密度为 $1.006 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$; 浅陷阱能级水平为0.84—0.91 eV, 与之对应的浅电荷陷阱密度为 $1.079 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$.

由图5及上述计算结果, 并对比前述未老化的LDPE样品的深浅陷阱能级与电荷陷阱密度数值, 可看出电老化后的深浅陷阱能级水平均有增加, 并且深陷阱能级对应的电荷密度也相应增加, 而对应的浅陷阱电荷密度却有所减少, 进一步说明了材料老化后产生了较深能级的陷阱.

5 结论

基于两能级水平的电荷入陷和脱陷动力学模型, 提取了对应的陷阱能级和电荷陷阱密度参数. 结合PEA空间电荷测量及数值计算结果, 确定了不含添加剂的LDPE样品中存在的两种水平的陷阱能级分别为: 较浅陷阱能级0.77—0.81 eV和较深陷阱能级0.96—1.01 eV. 同时, 利用模型初步验证了老化后的材料深陷阱能级的增加和对应的陷阱电荷密度的变化, 证实了材料老化产生了一定水平的更深能级的陷阱. 因此, 模型中参数可考虑作为材料老化诊断的特征参量.

- [1] Ahmed N H, Srinivas N N 1997 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **4** 644
- [2] Tzimas A, Rowland S M, Dissado L A 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 1
- [3] Tzimas A 2008 *Ph. D. Dissertation* (Leicester: University of Leicester) p196
- [4] Chen G, Nguyen T V 2008 *International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis* 2008 Beijing, April 21–24, 2008 p633
- [5] Mazzanti G, Montanari G C, Alison J M 2003 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **10** 187
- [6] Teruyoshi M, Yasuo S, Masahiro H, Masayuki I 1982 *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** p1639
- [7] Chen G, Chong Y L, Fu M 2006 *Measur. Sci. Technol.* **17** 1974
- [8] Chen G, Takada Y, Takada T, Zhong L 2005 *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **11** 113
- [9] Kao K C, Hwang W 1981 *Electrical Transport in Solids* 1st Ed. (Oxford: Pergamon Press)
- [10] Sze S M, Ng K K 2006 *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons)
- [11] Williams C K 1992 *J. Electron. Mater.* **21** 711
- [12] Mizutani T, Suzuoki Y, Hanai M, Ieda M 1982 *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** 1639
- [13] Montanari G C, Mazzanti G 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 2902
- [14] Zhang G J, Yang K 2007 *Appl. Surf. Sci.* **254** 1450
- [15] Chen G, Fu M, Liu X Z, Zhong L S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 083713

A space charge trapping model and its parameters in polymeric material*

Liao Rui-Jin^{1)†} Zhou Tian-Chun¹⁾ George Chen²⁾ Yang Li-Jun¹⁾

1) (State Key Laboratory of Power Transmission Equipment and System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

2) (School of Electronics and Computer Science, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom)

(Received 18 August 2010; revised manuscript received 23 March 2011)

Abstract

In this paper, characteristics of charge trapping and detrapping in low density polyethylene under dc electric field are investigated using the pulsed electroacoustic technique. It is found that the charge decay shows very different features for the samples with different periods of applied electric field. A simple trapping and detrapping model based on two trapping levels is proposed to qualitatively explain the observation. At the same time, numerical simulation based on the above model is carried out to extract parameters (trap depths and concentration) related to the material. It is found that the space charge decaying in the first few hundred seconds, corresponding to the fast changing part of the slope, is trapped in a shallow trap with a depth in a range between 0.77 and 0.81 eV, and the trapped charge density reaches $(1.168\text{--}1.553) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ in the sample volume measured. At the same time, the space charge that decays at longer time, corresponding to the slower part of the slope, is trapped in a deep trap with a depth in a range of 0.96 and 1.01 eV, and the trapped charge density is $(1.194\text{--}4.615) \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. The trap depths and charge densities of both shallow and deep traps may increase with ageing, and the parameters of two energy wells can be used as an indication of the material aging.

Keywords: polymers, space charge, trap, ageing

PACS: 72.20.Jv

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB209401), the Funds for Innovative Research Groups of China (Grant No. 51021005), and the Scientific Research Foundation of State Key Laboratory of Power Transmission Equipment and System Security of China (Grant No. 2007DA10512710401).

† E-mail: rjliao@cqu.edu.cn