

电介质陷阱能量分布的光刺激放电法实验研究*

朱智恩 张冶文[†] 安振连 郑飞虎

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2009 年 10 月 9 日收到; 2009 年 11 月 13 日收到修改稿)

利用光刺激放电方法研究了线性低密度聚乙烯(LLDPE)中的陷阱能级分布, 分别介绍了连续扫描与分段扫描这两种扫描方式并对它们进行了对比. 指出在通常使用的连续扫描过程中, 光刺激脱阱的不彻底给实验数据带来了一定的误差, 着重讲述了分段扫描的理论基础以及实验过程. 实验结果表明: 单一波长辐照下的光刺激衰减电流的对数与时间成线性关系, 它和分段扫描方法中的理论分析完全符合, 同时也验证了在本实验中忽略载流子的重俘获过程是合理的; LLDPE 中的俘获电荷位于 4.14—6.22 eV 的陷阱能带内, 但它们主要集中在陷阱能级为 4.78—5.18 eV 的窄陷阱能带内.

关键词: 光刺激放电, 陷阱能级分布, 衰减电流

PACC: 7755, 7360R, 7730

1. 引 言

在过去的几十年里, 由于聚合物介质优异的电学性能及机械性能, 已被广泛用于电缆、电气设备以及电子元件等中的绝缘, 并且在电子、电器设备的发展上起着重要的作用^[1]. 但使用聚合物绝缘最为突出的问题之一是聚合物绝缘介质中的空间电荷积累问题. 因为积累的空间电荷可能会严重地改变内场, 在介质中产生机电应力, 从而导致电击穿的发生, 加速聚合物介质的老化过程^[2,3]. 一般情况下, 聚合物的电击穿是由于介质微观结构的不完整性以及介质中引入的外来杂质所引起的, 它们构成了引起介质老化的电荷积累的中心^[4], 即电荷的物理陷阱和化学陷阱. 因此认识聚合物介质的陷阱能量分布对于更好地研究和改善聚合物的绝缘性能具有重要的意义.

热刺激放电(TSD)方法是研究介质中陷阱能量分布的一种快速、有效的方法, 加之其测量系统简单、操作方便, 而被广泛地应用于电介质的电荷陷阱研究, 甚至半导体和光导体中的电荷储存与衰减过程的研究^[5]. 基本原理是以恒定的升温速率(通常为 1—3 °C/min, 取决于试样厚度)加热被充电或

被驻极的试样, 测量此线性升温过程中因试样中的电荷脱阱、迁移而形成的外电路电流, 以考察其电荷陷阱的能量分布. 尽管 TSD 至今仍是研究空间电荷的俘获、脱阱和复合以及鉴别和评价偶极电荷弛豫过程的基本工具, 然而由于 TSD 过程中的温度改变(升温)会引起聚合物链上纽结的形成或释放以及主链和侧基团的分子运动(wet-dog 效应), 从而引起陷阱中心的环境变化, 导致陷阱能级构造的变化^[6]. 尤其是当温度升至一定程度时聚合物中的原陷阱构造实际上已被部分、甚至完全破坏. 因此, 用 TSD 的方法研究陷阱的能量分布, 如同在楼层被破坏的过程中或局部已倒塌的情形下测量其结构, 无法得到其真实的原貌特性. 如 TSD 方法得到的聚合物中的陷阱深度在 0.5—1.5 eV 范围, 这不能很好地解释驻极体中空间电荷在室温下的长期稳定性.

Brodribb 等^[7]在 20 世纪 70 年代初期最早提出了光刺激放电(PSD)技术, 并应用该技术研究有机材料的电荷问题. 与 TSD 方法不同, PSD 方法是用能量可调的单能光子辐照试样使陷阱中的俘获电荷脱阱, 并通过测量脱阱电荷迁移所形成的外电路电流来研究试样中的陷阱能级分布. 尽管可能是由于实验设备的昂贵性、实验操作的复杂性及研究方法的问题, 在随后的几十年里使用该技术研究介质

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50537040)、国家自然科学基金(批准号: 50807040)和上海市科学技术委员会(批准号: 07DZ22302)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yewenzhang@online.sh.cn

中电荷陷阱的相关报道较少.然而与 TSD 方法相比,它拥有许多优点,如在 PSD 实验过程中试样的温度可始终保持在室温或任意设定的一个低温值,从而能够在保持材料结构或陷阱构造的原貌特征的前提下,直接、高分辨地探知陷阱的能量分布.尤其是对通常熔点较低的聚合物材料中的深陷阱采用 TSD 技术无法得到其真实的信息,而 PSD 方法能够准确探测深度高达 6 eV 的深陷阱^[8].正是由于 PSD 方法的优点逐渐被人们所认识,近年来对其相关的研究增多,对几种有机聚合物材料已取得一些有益的结果^[9,10].然而,目前在利用该项技术的研究方法和数据分析上尚存在一些问题,本文将针对这些问题展开讨论,并提出一种能够较准确地获取介质中电荷陷阱能量分布信息的分段扫描方法,最后给出采用该方法获得的初步研究结果.

2. 试样制备与光刺激放电电流测量系统

本文所用的试样为厚度约为 140 μm 的线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜.它是由美国 Exxon Mobil Chemical 公司生产的 LLDPE1004 颗粒树脂(密度为 0.918 g/cm^3)经热压法制得.其制备过程是首先将原料颗粒放入 130 $^{\circ}\text{C}$ 的模板中预热 12 min,然后在该温度下加压至 15 MPa,并持续 12 min,最后在保持压力下室温冷却.试样电极的制备采用真空蒸镀法,一面为铝电极,另一面为半透明的金电极.试样的驻极采用接触直流充电法在室温下进行,驻极场强和时间分别为 40 kV/mm 和 10 min,驻极时金电极面为正极,铝电极面为负极.

图 1 为搭建的 PSD 测量系统.该系统主要由氙灯光源(DL450-Xe)、单色仪(DM-201i)、样品室、外电路电流测量的多功能表(Keithley 6514)及信号采

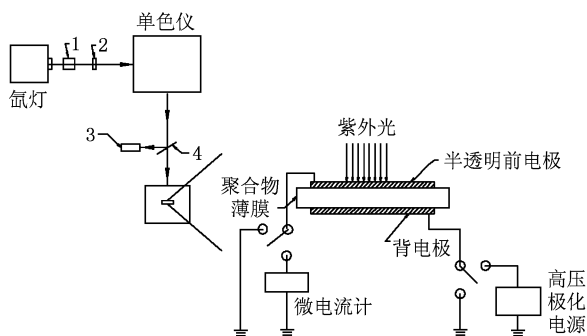


图 1 光刺激放电电流测量系统 1 为红外吸收器,2 为透镜,3 为光子探测器,4 为分束镜

集与数据处理部分组成.单色仪出射光的带宽调节可通过改变单色仪的入光口和出光口的峰宽实现,但带宽过窄的单色光势必导致投射到试样上的光强太弱,影响外电路电流测量的精度,因此本研究采用的单色光带宽为 20 nm.单色光强度的测量由分束镜和光子探测器完成.

3. 实验方法

3.1. 连续扫描法

迄今为止在利用 PSD 方法研究聚合物陷阱能级分布的相关报道中^[11,12],几乎都是采用一种连续扫描的方式来激发介质中电荷的脱阱,并记录在外电路中形成的相应的光刺激放电电流(PSDC 谱),以此来获取介质中陷阱能级分布的信息.这种连续扫描方式是通过程控设置连续匀速地改变单色仪出射光的波长(波长通常为 400—200 nm),以不同能量的单色光子辐照试样,使被俘获于相应深度的陷阱中的电荷脱阱,并测量相应的外电路电流.波长改变速率(扫描速率)通常被选择为 1.6—120 nm/min ^[12,13].另外,在这种连续扫描方法中不同能量的单色光子所对应的 PSDC 通常以单色光的光强(以光子数计)归一化.

尽管该方法考虑了光源光谱或单色仪出射单色光的强度(光子数)随光子能量变化对光刺激放电电流的影响,然而存在的至关重要的问题是它没有考虑在连续扫描过程中随后的高能量光子对在前期尚未完全脱阱的浅阱俘获电荷的脱阱作用.本文 4.2 节中的初步实验结果表明,在通常的连续扫描过程中(即使波长改变速率较慢的情形),由于某一单能光子的辐照持续时间过短,位于相应深度陷阱中的诸多电荷不能完全脱阱.这势必导致这些残留的浅阱俘获电荷被随后的较高能量光子的进一步激发脱阱,因此导致与较高能量光子辐照对应的光刺激放电电流中存在明显的累积效应,即该高能光子不仅激发了与之相应深度陷阱中的电荷脱阱,还引起了众多在前期尚未脱阱的浅阱俘获电荷的进一步脱阱.因此,这种通常的连续扫描的方法不能准确给出介质中电荷的陷阱俘获信息.

3.2. 分段扫描法

在光刺激放电过程中,介质中俘获在深度为 E_i

的陷阱中的电荷数密度变化速率(即电荷脱阱速率)可以表示为^[14]

$$\frac{dn_t}{dt} = -gn_t + (N_t - n_t)n_c v S_t - n_t v \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 N_t , n_t 和 S_t 分别为深度为 E_t 的陷阱密度、被电荷占据的陷阱密度和电荷陷阱俘获截面, v 为被俘获电荷的尝试逃逸频率. 而 n_c 和 v 分别为载流子的密度和热运动速率, k 为玻尔兹曼常数, g 是与光强(以光子数计)和光子和陷阱俘获电荷的相互作用截面相关的一个因子.

由于光致电荷脱阱通常是在室温或更低的温度下进行, 考虑到驻极试样的电荷热稳定性, 在光辐照过程中热刺激放电的影响可不考虑, 因此(1)式的最后一项可以忽略. 另外, 在此过程中若忽略脱阱电荷的再俘获, 则(1)式可简化为

$$\frac{dn_t}{dt} = -gn_t, \quad (2)$$

解方程(2)可以得到

$$n_t = n_0 \exp(-gt), \quad (3)$$

式中 n_0 为被电荷占据的陷阱的初始密度, 即陷阱 E_t 中俘获电荷的初始密度. 另外, 假定光刺激电流 I 正比于在光辐照过程中的电荷脱阱速率, 即

$$I = -c \frac{dn_t}{dt}, \quad (4)$$

其中 c 为比例系数.

结合(2)和(4)式得

$$I = cgn_t. \quad (5)$$

因此, 由(3)式可见在单色光子辐照下, 与其相应深度的陷阱中的电荷依照指数规律减少, 要实现陷阱中的电荷的几乎完全脱阱或基本脱阱需要足够长的时间. 另外, 由于 g 因子与光强(以光子数计)及光子和陷阱俘获电荷的相互作用截面的相关性, 被不同深度陷阱俘获的电荷对应不同的 g 因子, 实现基本脱阱所需的时间不同. 因此, 通常扫描速率的连续扫描方式不能满足电荷的基本脱阱, 即使降低扫描速率也不能实现不同陷阱中俘获电荷的同等程度的脱阱.

为解决上述问题, 本文提出了分段扫描法. 该方法是采用等波长间隔的单色光(波长由长到短)或等能量间隔的单色光(能量由小到大)相继地长时间辐照试样, 使不同深度陷阱中的电荷相继近乎完全脱阱, 并记录在这些单色光子连续辐照下的光刺激放电(衰减)电流. 由(5)式可知, 任意时刻的光

刺激电流正比于此时被俘获在该陷阱中的电荷, 因此俘获电荷的脱阱程度可通过对光刺激放电电流的实时观测来判断. 当光刺激放电电流几乎衰减为零时, 可认为陷阱电荷被完全脱阱. 因为衰减电流的时间积分正比于相应深度陷阱中的俘获电荷量, 从而可准确获得俘获电荷的陷阱能量分布.

4. 实验结果与讨论

4.1. 连续扫描光刺激放电电流谱

为给出连续扫描法和本文提出的分布扫描法的对比结果, 我们首先对如第2节中所述的高压驻极后的 LLDPE 试样进行了常规的连续扫描方法测量. 在室温下使用波长连续变化的单色光辐照试样镀金面(半透明电极), 单色光的起始波长为 400 nm, 终止波长为 200 nm, 扫描速率为 6 nm/min(整个扫描的持续时间为 2000 s). 图2显示了此过程中的 PSDC, 图中还给出了氙灯的光谱图. 从图中可见产生的光刺激电流谱呈现单峰构造, 起始电流波长约为 285 nm, 峰值电流出现在波长约为 240 nm 处. 被测得的光刺激放电电流为正, 表明在高压驻极时金电极(正极)侧的介质层中注入的电荷为正, 即呈现同号电荷注入, 这与我们关于较厚试样的空间电荷分布测量结果一致^[15,16]. 由于 LLDPE 对紫外光的强烈吸收导致光的透射深度很有限, 正电荷的脱阱仅局限于金电极附近的薄层, 由负极注入的负电荷对光刺激电流没有贡献. 此外, 也尝试过以镀金面(光照面)接负高压而镀铝面接正高压进行高压驻极, 但这样产生的光刺激电流特别微弱, 无法进行有意义的分析. 因此, 本文中所测量的光刺激电流反映的是正电荷(空穴)所对应的陷阱能级.

由于单色光在任一波长值的停留时间且薄膜样品受辐照面积为定值, 则当波长为 λ 时, 在此时间段内辐照到样品上的单位波长间隔内的光子数为

$$Q(\lambda) = k_1 \times \frac{P(\lambda)}{h\nu}, \quad (6)$$

其中 k_1 为比例系数, $P(\lambda)$, ν 分别为图2中与波长 λ 相对应的光强以及频率, h 为普朗克常量. 因为光刺激电流正比于单位波长间隔内的光子数 $Q(\lambda)$ 以及与此单位波长间隔内的光子能量相对应的陷阱能级中的电荷量 $D(\lambda)$, 即

$$i(\lambda) = k_2 D(\lambda) Q(\lambda), \quad (7)$$

可得

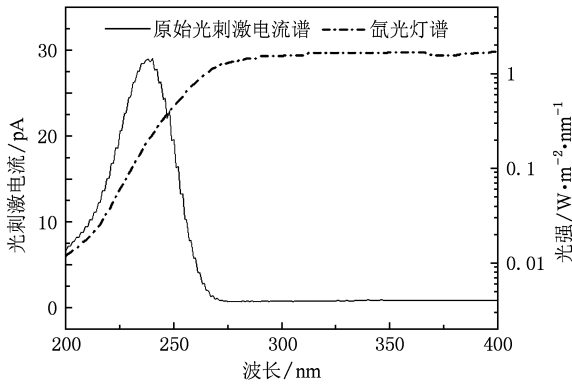


图2 匀速快扫描情况下薄膜样品的原始 PSD 谱与汞灯光谱图

$$D(\lambda) = \frac{i(\lambda)}{k_2 Q(\lambda)} = k_3 \frac{i(\lambda)}{P(\lambda)\lambda}, \quad (8)$$

这里 k_2 和 k_3 为比例系数。

因此,可以得到薄膜样品中的陷阱能态密度 ($D(\lambda)$) 分布如图 3 所示. 从图 3 中可见,随着陷阱能级升高(光波长变短),陷阱能态密度单调增加,最大陷阱能态密度几乎出现在最高陷阱能级(约 6.2 eV). 而聚乙烯的禁带带宽为 8—9 eV^[1],因此正电荷陷阱能带中心与导带底的距离将小于 2 eV,这说明聚乙烯的导带底附近存在大量能够向导带提供电子的陷阱. 但这与聚乙烯材料良好的绝缘性明显相矛盾. 造成这一错误结果的主要原因如 3.1 节所述,是由于单能光子的持续辐照时间过短,位于相应深度陷阱中的诸多电荷来不及完全脱阱并形成外部电流,以致这些残留的俘获电荷被随后的较高能量光子进一步激发脱阱,最终导致与较高能量光子辐照所对应的光刺激放电电流中存在明显的累积效应.

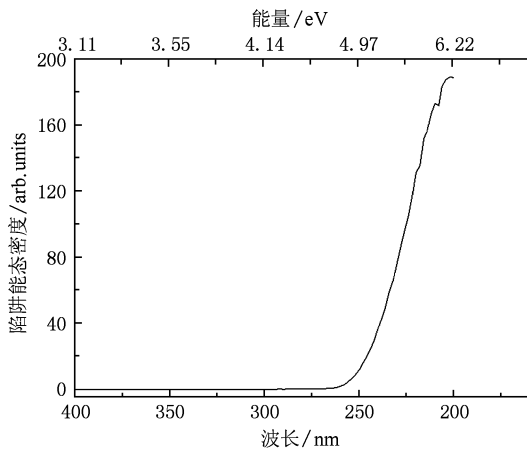


图3 由匀速快扫描 PSD 电流谱所得到的薄膜样品中的陷阱能态密度分布

4.2. 分步扫描光刺激放电电流——聚乙烯中的陷阱能级分布

基于连续扫描法存在的问题,本文开展了分段扫描法的初步实验研究. 由(3)式可见,理论上要使俘获在陷阱能级 E_i 中的电荷完全脱阱需要无穷长的光辐照时间,这实际上是不能实现的. 因此在本实验中把 80% 的电荷脱阱作为相应陷阱能级中的电荷已基本完成脱阱. 这一选择也综合考虑了过长的整个分步扫描时间会带来室温下电荷衰减对光刺激放电的影响. 如第 2 节所述,考虑到单色光的带宽过窄会导致投射到试样上的光强太弱,影响外电路电流测量的精度,采用的单色光带宽为 20 nm. 由于 LLDPE 薄膜试样的光刺激电流的起始波长为 285 nm(如图 2 所示),因此分步扫描的单色光的中心波长依次被选择为 290, 270, 250, 230, 210 nm,它们所对应的光子能量如表 1 所示.

表1 不同波长的紫外光所对应的光子能量以及辐照时间

波长 λ /nm	290	270	250	230	210
光子能量 E /eV	4.29	4.60	4.97	5.40	5.92
辐照时间 t /s	1500	7800	4500	2800	3700

图 4 为分段扫描法得到的各准单色光照射下的光刺激电流衰减曲线. 由图 4 可见,各分段扫描为实现电荷基本脱阱(80%)所需的辐照时间不同,其值见表 1,结果反映了不同深度陷阱俘获的电荷具有不同的 g 因子. 另外不同单色光照射下的光刺激电流大小存在显著的差异,250 nm 的单色光产生最大的光电流,而 290 和 210 nm 的单色光所对应的光电流非常微弱. 这不仅起因于 g 因子的不同,同时反映了各陷阱中俘获的电荷量的明显不同. 图 5 部分显示了对数坐标下(纵坐标)的分段扫描光刺激电流衰减结果,光刺激电流的对数与时间呈现严格的线性关系. 表明分段扫描的光刺激电流几乎完全遵循(5)式所示的规律变化,即

$$I = cgn_t = cgn_0 \exp(-gt), \quad (9a)$$

或

$$\ln I = -gt + \ln(cgn_0). \quad (9b)$$

图 5 中直线的斜率即为 g 因子,对波长为 270, 250, 230 nm 的单色光辐照它们分别为 1.45×10^{-4} , 2.96×10^{-4} , 5.06×10^{-4} , 这些 g 因子的不同反映了不同能量的光子与被俘获在相应深度陷阱中的电荷的有效作用截面的不同及与辐照光子数密度(光

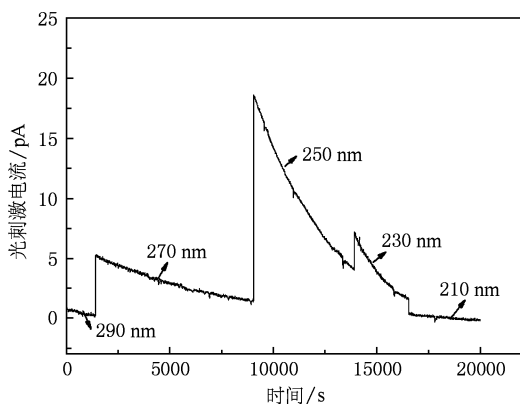


图4 不同波长光照下的光刺激电流衰减图

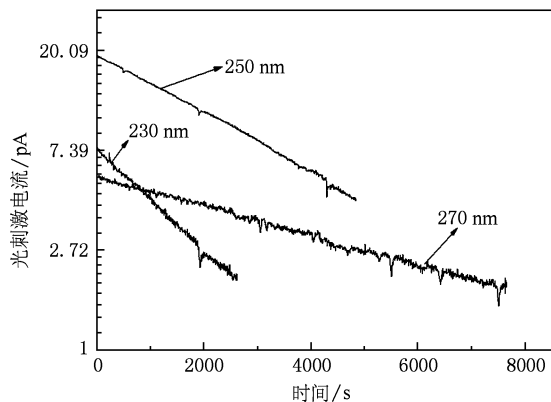


图5 在三种波长的紫外光辐照下,光刺激电流的对数与时间的线性关系

强)的关联性。

图4中衰减电流的时间积分正比于相应深度陷阱中的俘获电荷量,所有积分之和反映所有陷阱俘获电荷的总量.图6给出了各陷阱能带中的俘获电荷量占总俘获电荷量的百分比方框图,这些陷阱能带的中心陷阱能级分别为4.29,4.60,4.97,5.40和5.92 eV,这一结果与连续扫描法所得结果(见图3)

截然不同.中心深度为4.97 eV的陷阱能带(4.78—5.18 eV)中俘获的电荷量约占总电荷量的57.4%,仅很少量的电荷(约为总电荷量的5%)被俘获在中心深度分别为5.94和4.29 eV的深陷阱能带(5.65—6.22 eV)和浅陷阱能带(4.14—4.44 eV).

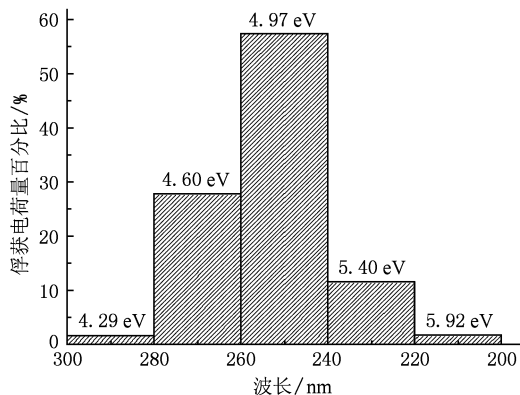


图6 被俘获在不同窄陷阱能带内的电荷所占百分比

5. 结 论

在利用连续扫描方法研究LLDPE试样的陷阱能级分布的实验过程中,由于其辐照时间过短,使得俘获在各陷阱能级中的绝大多数电荷来不及脱阱,这给实验数据带来了一定的误差,因此得到的实验数据与聚乙烯优良的绝缘性能相矛盾。

在分段扫描实验中,实验数据表明在单一波长辐照下的光刺激衰减电流的对数与时间成线性关系,它很好地符合了理论分析,同时也证明了忽略载流子的重俘获过程是非常合理的,因此较为准确地得到了试样中陷阱能级分布的信息.由实验结果可知,LLDPE中的俘获正电荷位于4.14—6.22 eV的陷阱能带内,但它们主要集中在陷阱能级为4.78—5.18 eV的窄陷阱能带内。

[1] Mizutani T 2006 *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* p1
 [2] Zhang Y W, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1996 *IEEE Trans. DEI* 3 p778
 [3] Dissado L A, Mazzanti G, Montanari G C 1997 *IEEE Trans. DEI* 4 p496
 [4] Montanari G C, Mazzanti G, Dissado L, Das Gupta D 1997 *Dielectric Society Meeting* p259

[5] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing: Science Press) p154 (in Chinese) [夏钟福 2001 驻极体(北京:科学出版社)第154页]
 [6] Kryszewski M, Ulanski J, Jeszka J K, Zielinski M 1982 *Polym. Bull.* 8 187
 [7] Brodribb J D, Hughes D M, Lewis T J 1972 *Electrets: Charge Storage and Transport in Dielectrics* p177
 [8] Takai Y, Mori K, Mizutani T, Ieda M 1976 *Jpn. J. Appl.*

- Phys.* **15** 2341
- [9] Mellinger A, Camacho-González F, Gerhard-Multhaupt R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 254
- [10] Camacho-González F, Mellinger A, Gerhard-Multhaupt R 2004 *International Conference on Solid Dielectrics* Toulouse, France, July 5-9, 2004
- [11] Camacho-González F, Mellinger A, Gerhard-Multhaupt R, Santos L F, Faria R M 2002 *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* p590
- [12] Mellinger A, Camacho-González F, Gerhard-Multhaupt R 2004 *IEEE Trans. DEI* p218
- [13] Oda T, Utsumi T, Matsubara G 1988 6th *International Symposium on Electrets* p142
- [14] Brodribb J D, O' Colmain D, Hughes D M 1975 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** 856
- [15] Chen G, Tay T Y G, Davies A E, Tanaka Y, Takada T 2001 *IEEE Trans. DEI* **8** 867
- [16] Yang Q, An Z L, Zheng F H, Zhang Y W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3834 (in Chinese) [杨 强、安振连、郑飞虎、张治文 2008 *物理学报* **57** 3834]

Experimental study on the distribution of trap levels in dielectric by photo-stimulated discharge *

Zhu Zhi-En Zhang Ye-Wen[†] An Zhen-Lian Zheng Fei-Hu

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 9 October 2009; revised manuscript received 13 November 2009)

Abstract

The distribution of trap levels in the low density polyethylene (LDPE) was studied by means of photo-stimulated discharge (PSD). And two scanning modes, continuous scanning and step scanning, were discussed. It was pointed out that there may be some problems because of the incomplete detrapping of the trapping charges for the continuous scanning. The principle and the experimental process for the step scanning were presented. It is found that there is a linear relationship between the logarithm of PSD current produced under the irradiation of the monochromatic light and the time, which is in accordance with the theoretical analysis and indicates that the retrapping effect of the carriers can be neglected. The charges are trapped in the levels of 4.36—6.22 eV in LDPE, the main part of which were trapped in the energy levels of 4.78—5.18 eV.

Keywords: photo-stimulated discharge, distribution of trap levels, decay current

PACC: 7755, 7360R, 7730

* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50537040), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50807040), and Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 07DZ22302).

[†] Corresponding author. E-mail: yewenzhang@online.sh.cn