

电场和温度对聚合物空间电荷陷阱性能的影响

李丽丽 张晓虹 王玉龙 国家辉

Simulations of the effects of electric field and temperature on space charge traps in polymer

Li Li-Li Zhang Xiao-Hong Wang Yu-Long Guo Jia-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 087201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.087201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

杂质离子对有机共轭聚合物中极化子动力学性质的影响

Dynamics of polarons in organic conjugated polymers with impurity ions

物理学报.2016, 65(6): 067202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067202>

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers

物理学报.2015, 64(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067201>

基于电子顺磁共振的 ZnTPP 激发态及其 TEMPO 各向异性的研究

Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinoxy by the technology of electron paramagnetic resonance

物理学报.2014, 63(9): 097201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097201>

功能层厚度对叠层有机电致发光器件出光性能影响的数值研究

Influence of the functional layer thickness on the light output property of tandem organic light emitting diode: a numerical study

物理学报.2013, 62(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247201>

基于连续性掺杂的高效全荧光白色有机电致发光器件的研究

Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices made by sequential doping

物理学报.2013, 62(19): 197204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197204>

电场和温度对聚合物空间电荷陷阱性能的影响*

李丽丽¹⁾²⁾ 张晓虹^{1)†} 王玉龙¹⁾²⁾ 国家辉¹⁾

1) (哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨理工大学荣成学院, 荣成 264300)

(2016年10月20日收到; 2017年2月1日收到修改稿)

模拟分子的结构和行为有助于更深刻地分析空间电荷陷阱性能变化的微观机理. 利用 Materials studio 软件建立聚乙烯模型, 通过分子链段运动产生的能量和自由体积变化对微观结构和电荷陷阱进行分析. 结果表明: 温度由 298 K 逐渐升高至 363 K 的过程中, 聚合物分子热运动加剧导致的滑移扩散现象, 使自由体积和陷阱能级在 363 K 处分别出现 $1542.07 \text{ \AA}^3$ 和 0.66 eV 的最大值和最小值. 然而在 Z 轴方向施加 $0.0007 \text{ Hartree/Bohr}$ ($1 \text{ Hartree/Bohr} = 5.2 \times 10^{11} \text{ V/m}$) 电场作用时, 由于电致伸缩产生 Maxwell 应力, 使分子链段出现局部有序排列, 增大范德瓦耳斯能至 -360.18 kcal/mol ($1 \text{ kcal/mol} = 4.18 \text{ kJ/mol}$), 而自由体积降低了 $279.77 \text{ \AA}^3$, 导致陷阱能级减小 0.45 eV . 当 363 K 和 $0.0007 \text{ Hartree/Bohr}$ 联合作用时, 聚乙烯的陷阱能级相比同温无电场作用降低 0.17 eV . 分子模拟结果与实测结果相符. 利用分子热运动和电致伸缩效应, 初步探讨了材料自由体积和范德瓦耳斯相互作用能变化的微观机理, 证实分子链段运动改变了微观结构, 从而影响电荷陷阱特性. 并且与温度相比, 电场作用会使材料产生更低能级的空间电荷陷阱.

关键词: 空间电荷陷阱, 微观结构, 分子链运动, 自由体积

PACS: 72.80.Le, 72.20.Pa, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.66.087201

1 引言

以聚乙烯为代表的聚合物绝缘材料由于其优良的电气性能而广泛应用于电力与电子行业, 随着时代的发展, 对聚合物电气绝缘性能的要求也越来越高^[1]. 然而聚合物中不可避免地存在着分子构象无序性、分子结构不规整性、结晶与非结晶区界面以及外来杂质等物理和化学缺陷, 这些缺陷很容易俘获聚合物内载流子而形成空间电荷, 所以此缺陷又称为空间电荷陷阱, 可以用处于导带和价带间的局域能级表征^[2].

空间电荷陷阱与聚合物绝缘的电导、电树枝以及击穿等电学特性存在密切联系. 田付强^[3]研究了陷阱对聚乙烯基纳米复合材料的载流子迁移率、电导电流以及击穿特性的影响, 结果表明陷阱效应可以降低载流子迁移率, 提高电阻率, 进而影响材

料的电导和击穿性能; Le Gressus 和 Blaise^[4]以及 Damamm 等^[5]观察到在陷阱电荷脱陷时会存在电子发射、新气隙形成和局部击穿以及电树枝等现象, 因此空间电荷陷阱性能研究对聚合物材料的应用具有重要意义.

目前, 空间电荷陷阱性能研究主要集中在测试方法^[6]和对材料性能影响^[7-9]等方面. Alghamdi 和 Chen^[10]通过电声脉冲法研究发现低密度聚乙烯 (low density polyethylene, LDPE) 薄膜的陷阱能级随位置不同而有所差异, 薄膜表面的陷阱能级为 1.35 eV , 而材料内部仅为 1.02 eV . Dissado 等^[11]通过热力学方法研究电荷对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 使用寿命的影响, 试验结果显示空间电荷的存在使 PET 的使用寿命略微降低. Liu 和 Chen^[12]采用 γ 射线照射方法研究 LDPE 体内电荷陷阱的变化, 发现

* 国家自然科学基金 (批准号: 51577045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: x_hzhang2002@hrbust.edu.cn

γ 射线照射前后LDPE的陷阱能级由0.93 eV变为0.91 eV, 材料的电荷陷阱能级降低. 宫斌等^[13]采用激光脉冲压力波和热刺激放电结合法, 研究在高场作用下四种无机粉末掺杂前后LDPE体内空间电荷动态分布和等温衰减特性, 发现BaTiO₃粉末掺杂LDPE的陷阱最深, 并且可以抑制空间电荷的电极再注入和体内输运. 尽管有大量文献报道了实验方法研究材料的空间电荷陷阱性能, 但是从分子链运动、自由体积和能量变化(包括键伸缩能和二面角扭转能在内的成键相互作用能以及范德瓦耳斯能在内的非键合相互作用能)等微观角度以及模拟电场和温度对电荷陷阱影响的研究文献至今未见报道.

本文通过Materials studio软件研究了电场和温度引起微观结构变化过程及其对材料电荷陷阱性能的影响, 并讨论了分子链运动与自由体积和范德瓦耳斯能、扭转能等能量之间的微观联系, 揭示了微观结构与电荷陷阱的关系, 为今后的实验研究提供了理论依据.

2 模拟方法

本文采用美国Accelrys公司的Materials studio软件建立聚合物模型, 由于聚乙烯分子链段重复单元过多、迭代过程复杂、计算时间超长以及数据交互量过大等问题增加了模拟难度. 但是经过研究发现, 在电、热应力作用过程中聚合物分子链滑移大多发生在非晶区, 而且非晶区分子排布不规整、分子间隙大且多, 容易积聚电荷, 发生不可逆转的损伤, 所以非晶区往往是聚合物的结构弱区. 故本文以聚乙烯(polyethylene, PE)的非晶区为研究对象.

有研究发现在模拟过程中选取10—15个重复单元所建立的聚合物模型即可满足精度要求^[14]. 因此, 本文以10个十五烷烃链为重复单元建立PE单链, 然后利用无定形构建模块Amorphous Cell对2条单链建模, 从而建立非晶结构的PE模型, 其中密度设置为0.925 g/cm³, 静电作用采用反映分子间静电长程作用的Ewald求和法, 范德瓦耳斯作用采用基于原子总量的直接算法Atom Based法, 最终通过10000次迭代完成晶胞的构建, 晶胞类型为3D Triclinic, 初始晶格常数为20.31 Å × 20.02 Å × 19.89 Å. 建立的PE模型如图1所示, 图中白色球为氢原子, 灰色球为碳原子, 灰色长链为

碳-碳键.

由于初始模型的构象和实际具有一定差异性, 为了与实际材料结构相符, 需要对模型在普适力场(universal force field, UFF)作用下分别进行结构优化和分子动力学优化. 利用Forcite模块对非晶PE进行优化, 在结构优化过程中采用包含共轭梯度法、最陡下降法和牛顿法的综合法(smart 方法)调节原子间键长和键角, 其中迭代次数为10⁵以保证迭代的收敛性. 为了消除不同环境条件造成的实验结果偏差, 依照预处理((23±2) °C, 101 kPa, 静置24 h)的条件^[15]进行分子动力学优化过程, 选择系综分别为正则系综(canonical ensemble, NVT系综)和等温等压系综(constant-pressure, constant-temperature ensemble, NPT系综), 其中控温采用扩展拉格朗日体系方法的Nose法, 而压强通过改变体积的Berendsen法进行控制, 在原子初始速度随机的基础上进行100 ps的分子动力学优化模拟.

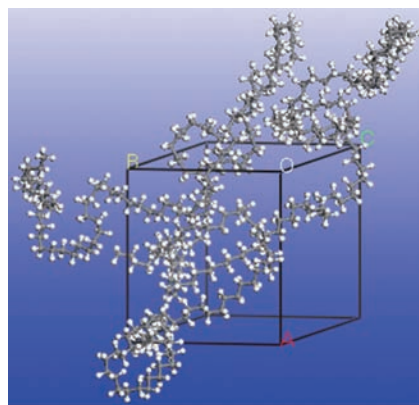


图1 初始PE模型

Fig. 1. Initial state of PE model.

为了更好地观察外加条件对PE体系电荷陷阱性能的影响, 本文采用Dmol3模块对模型加载电场和温度作用, 其中采用局域密度近似(LDA)中的PWC函数进行计算, 利用广义高斯矩法(generalized Gaussian mementos, GGM)控制温度分别至298, 343和363 K, 设定自洽场(self-consistent field, SCF)的收敛标准为10⁻⁵, 调节拖尾效应smearing的参数为0.005 Ha, 在Z轴方向施加低于材料击穿场强^[16]的电场0.0007 Hartree/Bohr (1 Hartree/Bohr = 5.2 × 10¹¹ V/m), 动力学模拟时间均为300 fs. 值得注意的是, 在模拟温度范围内材料始终处于固态, 压强几乎不会影响其性能^[17], 因此采用计算量较小的NVT系综即可.

3 结果与讨论

3.1 平衡态判断

在分子动力学优化过程中PE体系的能量和温度随时间变化曲线如图2所示. 由图2可见, 经过8—10 ps的振荡衰减, 温度和能量逐渐趋于平稳, 在67 ps处温度和总能量的波动幅度分别降至4.70%和3.29%, 之后一直在平衡值附近低幅度振荡. 根据平衡判据^[18](波动范围不超过5%), 可认为材料在67 ps后达到稳定状态.

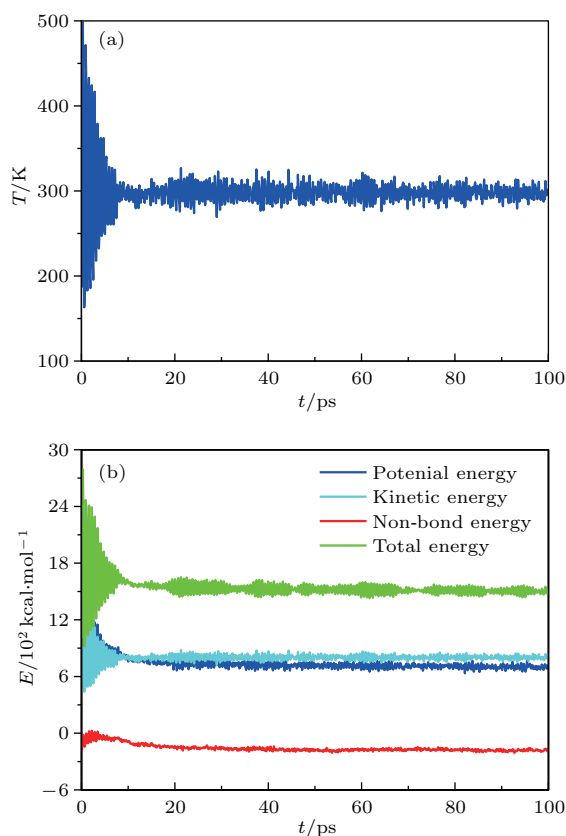


图2 (网刊彩色) PE体系的温度和能量随时间变化 (a) 温度随时间变化; (b) 能量随时间变化

Fig. 2. (color online) Curves of temperature and energy in PE model: (a) Curve of temperature with time; (b) curve of energy with time.

图2中模拟初始阶段, 由于模型内分子构象并未达到能量最低状态, 在分子动力学平衡过程中, 通过分子热运动不断地调整动能和势能, 从而改变分子构象, 使体系温度和能量的波动幅度逐渐减小, 最终进入能量平衡态; 在达到热力学平衡结构后分子微布朗运动仍然存在, 材料内动能、势能也在不断地略微改变. 因此, 能量和温度始终在平衡值附近波动, 从而使分子始终处于热力学平衡态.

综上所述, 体系以温度和能量波动状态来判断是否进入平衡状态. 由图2可以确认PE体系经过100 ps分子动力学优化后, 其温度和能量的波动范围均在5%以内, 达到了能量最低的稳定状态. 说明分子动力学优化完成了模型预处理过程, 为实现模拟数据和实验数据对比提供了基础.

3.2 分子链运动

分子链运动是聚合物分子运动能力的直接体现, 一般采用均方位移、末端距和均方弯曲来表征. 本文采用均方位移(mean square displacement, MSD)来描述分子链的运动能力, 计算式为^[19]

$$\text{MSD} = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (1)$$

式中, $\mathbf{r}_i(t)$ 为 t 时刻 i 分子或原子的位置向量, $\mathbf{r}_i(0)$ 为初始时刻 i 分子或原子的位置向量, $\langle \rangle$ 为系综平均. 经过计算, PE体系在外加条件作用下均方位移曲线如图3所示, 其编号含义如表1所列.

表1 PE体系模型的编号及处理方式

Table 1. The sample number and their treatment way of PE models.

试样编号	组成成分	处理方式	
		场强/Hartree-Bohr ⁻¹	温度/K
O-PE	PE	—	298
D-PE1	PE	0.0007	298
R1-PE	PE	—	343
DR1-PE1	PE	0.0007	343
R2-PE	PE	—	363
DR2-PE1	PE	0.0007	363

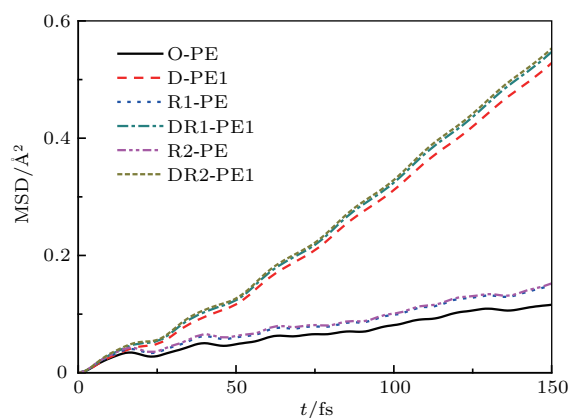


图3 (网刊彩色) PE体系的均方位移曲线

Fig. 3. (color online) The MSDs of PE models at different conditions.

在图3中,按照位移量从小到大的排序为: O-PE < R1-PE < R2-PE < D-PE1 < DR1-PE1 < DR2-PE1. 从总体趋势上看, MSD 曲线分成了两组,即施加电场的一组 and 未加电场的一组,且施加电场一组的位移量明显高于未加电场一组. 尽管温度提高时位移量有所增加,但 O-PE 和 R-PE 仅相差 $0.04 \text{ \AA}^2$, D-PE1 与 DR-PE1 仅相差 $0.02 \text{ \AA}^2$,说明温度对 MSD 的影响不大.

3.3 结构变化

PE 体系经过温度和电场作用的结构如图4所示. 在图4中,随着温度升高,因分子链段微布朗运动加剧导致分子链间距增大,其构象发生改变,如图4(a)、图4(c)和图4(e)绿色框内的区域I所示;而原子热运动加速,其位置发生移动,如图4(a)、图4(c)和图4(e)浅紫框内的区域III所示. 随着施加电场作用,分子部分链段产生局部有序排列,如

图4(a)、图4(b)、图4(d)和图4(f)黄色框内的区域II所示,为了更清晰地观察分子链段变化,在区域II中用红色线段标出;且某些链段发生沿电场方向的定向移动,如图4(b)、图4(d)和图4(f)淡蓝色框内的区域IV所示.

由图4还可以明显观察到:电和热作用下聚乙烯分子的化学键并未断裂,仅有键长发生略微改变,即材料的理化性质没有受到较大影响.

为了更直观地观察化学键键长变化情况,本文分析了PE体系的全原子径向分布函数图,如图5所示. 在图5中 1.11 和 $1.54 \text{ \AA}$ 分别对应 C—H 键和 C—C 键峰值,而 $1.79, 2.19, 2.53$ 以及 $3.09 \text{ \AA}$ 附近分别出现 C 和 H 原子间、H 和 H 原子间相互作用及分子间范德瓦耳斯能作用峰值,并且当 $r > 3.30 \text{ \AA}$ 时,任何体系均未出现明显尖峰,说明不同条件下 PE 材料仍具有远程无序特性,属无定形结构.

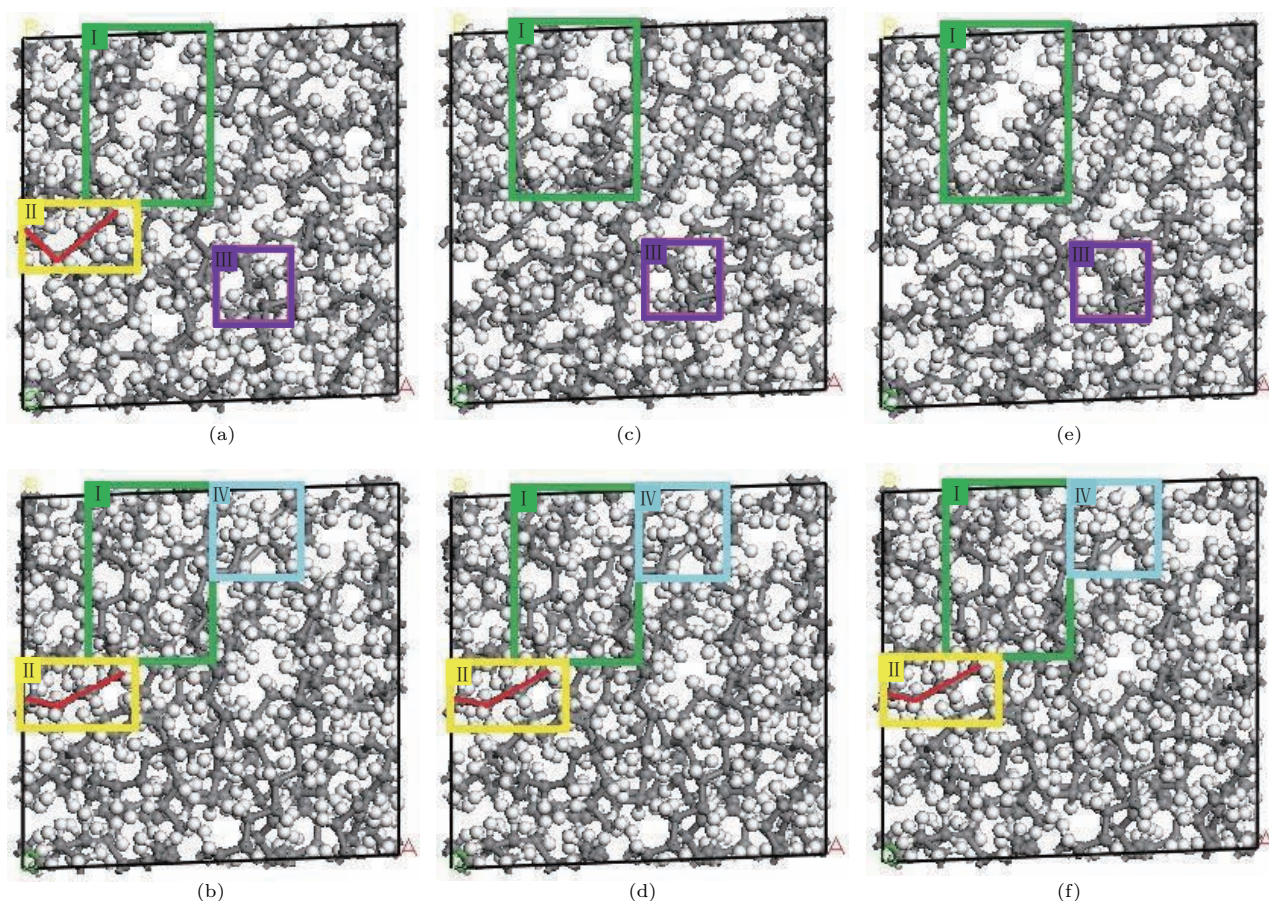


图4 (网刊彩色) 施加电场及升高温度后 PE 结构的变化 (a) O-PE; (b) D-PE1; (c) R1-PE; (d) DR1-PE1; (e) R2-PE; (f) DR2-PE1

Fig. 4. (color online) Changes of PE structure models after applying electric field and raising temperature: (a) O-PE; (b) D-PE1; (c) R1-PE; (d) DR1-PE1; (e) R2-PE; (f) DR2-PE1.

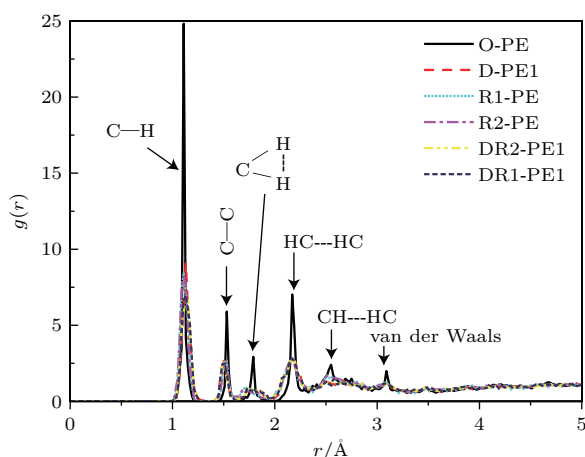


图5 (网刊彩色) PE体系的全原子径向分布函数图
Fig. 5. (color online) Radial distribution function in PE materials.

由图5可以明显看到: 在不同条件作用下C—H键和C—C键的峰值位置基本未变, 但是, 幅值和宽度略有不同. 说明在施加电场和温度范围内, 外加条件只是使材料内的原子加速振动, 略微改变了化学键键长分布, 并没有产生小分子而形成化学缺陷.

值得注意的是, 通过图4(a)和图4(b)、图4(d)、图4(f)区域II中红色线条代表的主链分子链段排列对比可知: 在电场作用下材料发生分子链段的局部有序排列现象. 文献[20]曾报道, 聚合物在0.1—10 kV/mm的电场强度作用下发生取向, 而本文外加电场强度为0.0007 Hartree/Bohr, 相当于364 kV/mm, 大于其取向场强, 故在模拟过程中PE分子链段不仅在室温下有序排列, 而且可以克服分子热运动的影响在高温时也能出现链段的局部有序排列.

并且, 随着温度升高, 聚合物内分子热运动加剧, 弛豫时间减少, 但由于模拟温度低于黏流温度 T_f , 分子链的协同跃迁能力仍然较弱[21], 分子并未发生大规模布朗运动, 以氢原子和分子链段的微布朗运动为主, 如图4(a)、图4(c)和图4(e)的区域III和区域I所示.

此外, 当电场和温度同时作用时, 材料内分子链段由于微布朗运动出现扩散现象, 如图4(b)、图4(d)和图4(f)中区域I所示; 并且部分链段出现滑移, 如图4(b)、图4(d)和图4(f)的区域IV所示. 整体说来, 材料对电场具有较强的依赖性.

综上所述, 在模拟电场或温度作用时, 体系仍然保持其非晶形态, 并且化学键并未发生断裂, 未

产生化学缺陷. 然而由于分子链段运动使局部结构发生改变, 电场作用使链段的局部有序排列, 温度提高则形成无序化疏松结构.

3.4 能量分析

在模拟过程中, PE体系的能量表达式为[22]

$$\begin{aligned}
 E_{\text{total}} &= E_{\text{Diagonal}} + E_{\text{nonbond}} \\
 &= E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{inversion}} \\
 &\quad + E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{Electrostatic}} + E_{\text{Hbond}} \\
 &= \frac{1}{2} k_{ij} (r - r_{ij})^2 + k_{ijk} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta) \\
 &\quad + k_{ijkl} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi_{ijkl}) \\
 &\quad + k_{ijkl} (C_0 + C_1 \cos \omega_{ijkl} + C_2 \cos(2\omega_{ijkl})) \\
 &\quad + D_{ij} \left\{ -2 \left[\frac{r_{ij}}{r} \right]^6 + \left[\frac{r_{ij}}{r} \right]^{12} \right\} \\
 &\quad + C \frac{q_i q_j}{\varepsilon \cdot r_{ij}}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中, E_{Diagonal} 为成键相互作用能, 由键伸缩能 E_{bond} 、角弯曲能 E_{angle} 、二面角扭转能 E_{torsion} 和反转能 $E_{\text{inversion}}$ 组成; E_{nonbond} 为非键相互作用能, 由范德瓦耳斯能 $E_{\text{van der Waals}}$ 、静电作用能 $E_{\text{Electrostatic}}$ 以及氢键作用能 E_{Hbond} 组成, 其中 E_{Hbond} 为隐性 (计算值均为零)[23]; r 为两个带电原子间距; r_{ij} 为原子 i, j 的标准键长; θ 为键角; ϕ_{ijkl} 为 ij 轴和 kl 轴夹角; ω_{ijkl} 为 il 轴和 ijk 面夹角; D_{ij} 为势能阱深; q_i, q_j 分别为原子 i 和 j 所带静电荷; ε 为介电常数; $k_{ij}, k_{ijk}, k_{ijkl}, C, C_0, C_1, C_2$ 和 C_n 均为系数.

利用 Forcite 模块对模型进行能量模拟, 得到的结果如表2所列. 由表2可知: 温度的作用导致 $E_{\text{van der Waals}}$ 和 E_{torsion} 均有不同程度的减小, 在343 K处分别出现339.74和90.88 kcal/mol (1 kcal/mol = 4.18 kJ/mol) 的极小值; 而施加电场作用下, 材料的能量则出现不同程度的增长, 其中 $E_{\text{van der Waals}}$ 的增幅最大, 在298, 343和363 K的温度下, 电场作用使 $E_{\text{van der Waals}}$ 分别增加了17.46, 8.15和10.11 kcal/mol, $E_{\text{Electrostatic}}$ 的增幅最小, 分别增长3.23, 4.29和2.72 kcal/mol. 值得注意的是, 无论是温度还是电场作用, 材料内 E_{bond} 均近似52 kcal/mol, 未发生明显变化.

表2 不同PE体系的能量
Table 2. The energy of various PE models.

	$E_{\text{nonbond}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$		$E_{\text{Diagonal}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$			$E_{\text{total}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$E_{\text{van der Waals}}$	$E_{\text{Electrostatic}}$	E_{bond}	E_{angle}	E_{torsion}	
O-PE	-342.72	90.37	52.35	111.50	96.72	-11.46
D-PE1	-360.18	93.60	52.82	118.00	106.40	-9.41
R1-PE	-339.74	91.18	52.65	113.44	90.88	-11.20
DR1-PE1	-350.87	94.66	52.12	115.64	99.72	-8.58
R2-PE	-340.69	91.21	52.64	113.41	91.39	-11.67
DR2-PE1	-352.83	93.09	52.19	115.57	102.92	-8.93

分析表2可知: O-PE经过电场或温度作用后 E_{bond} 变化不大, 均在1.0%以内, 说明体系内化学键数没有发生变化, 并未发生断裂现象, 这与3.3节的分析一致. 同时, 相比O-PE而言, D-PE1的 $E_{\text{van der Waals}}$ 和 E_{torsion} 分别提高5.1%和10.0%, 而R1-PE分别降低0.9%和6.0%. 这可能是由于以下原因: 1) 在外加电场强度 $\mathbf{E}$ 作用下, 材料内存在电致伸缩现象, 产生沿电场方向的Maxwell应力 $\mathbf{F}$, 表达式为^[24]

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D})\mathbf{n} = \frac{1}{2}\varepsilon \cdot \mathbf{E}^2\mathbf{n}, \quad (3)$$

式中, $\mathbf{D}$ 为电位移矢量, $\mathbf{n}$ 为单位法向量; 当Maxwell应力作用于分子时, 分子热运动受到抑制, 分子链段逐渐出现局部有序排列^[25], 使得 $E_{\text{van der Waals}}$ 和 E_{torsion} 增大; 2) 随着温度升高, 分子热运动加剧, 分子链段排列无序化程度增大^[25], 所以R1-PE和R2-PE与O-PE相比, $E_{\text{van der Waals}}$ 和 E_{torsion} 有所降低. 当电场和温度同时作用于材料时, 虽然模型的微观结构受电场影响, 其分子链段会趋于有序排列, 但温度作用导致的热运动使分子链段有序排列受到阻碍, 所以DR1-PE和DR2-PE的 $E_{\text{van der Waals}}$ 和 E_{torsion} 虽然增大, 但是增幅低于D-PE1.

综上所述, 电场或温度的作用分别在聚乙烯体内产生电、热应力, 但二者作用效果相反, 分别使分子链段局部有序排列或分子构象无序, 从而改变材料的物理缺陷结构和体系的能量.

3.5 自由体积分布

为了更好地观察分子链段运动的自由空间, 采用硬球探针法计算聚合物自由体积及其分布, 即以半径为1.0 Å的探针在范德瓦耳斯表面移动产生

Connolly表面, 而Connolly表面与探针原子之间的体积即为自由体积, 其计算原理图见图6^[26], 模型中自由体积结构如图7所示, 图7中蓝色区域表示自由体积截面, 灰色连片区域均为自由体积空间. 为了更好地观察由于原子或分子运动造成的自由体积位置与大小变化, 在模型内同一位置用绿色框标出, 定为区域I; 出现新的自由体积区域用黄色框标出, 定为区域II.

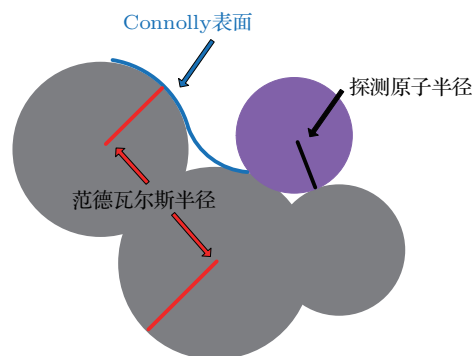


图6 (网刊彩色) Connolly表面的计算原理
Fig. 6. (color online) Calculation principle of the Connolly surface.

为了方便数据比较说明, 采用自由体积分布 (fractional free volume, FFV) 来描述自由体积变化, 即^[27]

$$\text{FFV} = \frac{V_{\text{free}}}{V_{\text{total}}}, \quad (4)$$

式中, V_{free} 为自由体积, V_{total} 为总体积. 不同条件作用下PE体系的自由体积及其分布如表3所列.

由图7和表3可以看出, 当电场或温度作用于PE体系时, 自由体积的位置、形状和大小均发生明显变化. 具体变化如下: 首先, 随着温度升高, R-PE的自由体积截面积增大, 并且

在某些位置连通成一片, 通过计算可知, 温度由 298 K 提高到 343 和 363 K 时, FFV 由 17.79% 增大到 23.71% 和 23.72%, 增长幅度超过 33%, 如图 7(a)、图 7(c) 和图 7(e) 的区域 I 所示; 其次, 施加 0.0007 Hartree/Bohr 电场后, D-PE1 相比 O-PE 的自由体积截面明显减小, 并且出现不连续现象, 在 298, 343 和 363 K 温度下, D-PE 系列的 FFV 分别降低到 13.16%, 13.41% 和 13.42%, 降低幅度超过 24%, 如图 7(a)、图 7(b)、图 7(d) 和图 7(f) 的区域 I 和区域 II 所示; 最后, 由图 7(c) 与图 7(d)、图 7(e) 与图 7(f) 的对比可见, 施加电场作用后, PE 的自由体积仍然是减小的, 即使体系温度升高, 相比于 D-PE1 也仅提高约 1%—2%.

分析原因可能是: 当 PE 受到 Z 轴方向 0.0007 Hartree/Bohr 的电场 E 作用时, 分子链段由于电致伸缩而发生局部有序排列现象, 因而减小体系内的自由体积. 而随着温度升高, 聚合物分子热运动加剧, 出现大规模微布朗运动, 使分子链发

生滑移扩散, 增大了自由体积. 但温度由 343 K 增加到 363 K 时, 自由体积变化率仅为 0.05%. 此外, 对于温度和电场共同作用的 PE 体系, 电场对其自由体积变化起主要作用, 温度的影响几乎可以忽略, 其原因与 3.4 节的分析相一致.

表 3 PE 体系的自由体积及其分布

Table 3. The FFV and the free volume in various PE models.

	Occupied volume/ $\text{\AA}^3$	Free volume/ $\text{\AA}^3$	FFV/%
O-PE	6827.22	1214.76	17.79
D-PE1	7106.97	934.99	13.16
R1-PE	6500.66	1541.30	23.71
DR1-PE1	7090.85	951.11	13.41
R2-PE	6499.89	1542.07	23.72
DR2-PE1	7090.18	951.78	13.42

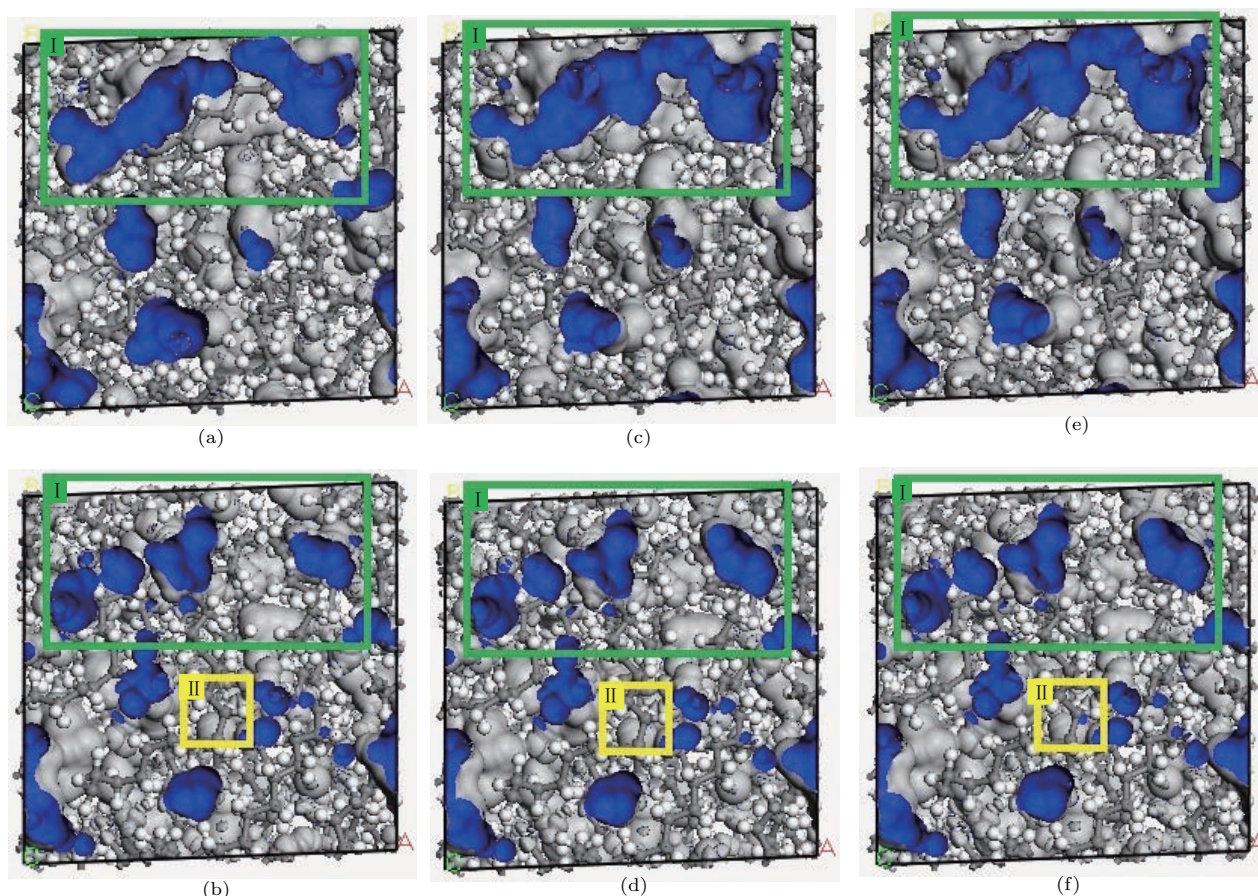


图 7 (网刊彩色) PE 体系的自由体积变化模型图 (a) O-PE; (b) D-PE1; (c) R1-PE; (d) DR1-PE1; (e) R2-PE; (f) DR2-PE1

Fig. 7. (color online) Changes of free volume in various PE models: (a) O-PE; (b) D-PE1; (c) R1-PE; (d) DR1-PE1; (e) R2-PE; (f) DR2-PE1.

综上所述, 无论是电场还是温度作用均会影响聚合物分子链运动, 使其微观结构和自由体积发生明显变化, 电场作用使体系自由体积减小, 而温度作用则导致自由体积增大.

3.6 空间电荷陷阱

当电场和温度作用于聚合物时, 分子链运动会对材料的能量、结构和自由体积产生影响, 致使电荷陷阱性能发生改变. 目前, 常用于描述空间电荷陷阱的参数主要有两个, 分别为电荷陷阱能级和电荷陷阱密度. 由于同一种材料单位体积内陷阱密度近似相等^[9], 故本文只分析电荷陷阱能级变化.

通过分子动力学与密度泛函理论相结合的方法采用局域密度近似LDA中的VWN函数计算在电场和温度作用下PE体系内电荷陷阱能级, 聚合物分子中电子的总能量 $E_v[\rho]$ 为^[2]

$$E_v[\rho] = E_T[\rho] + E_J[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ne}(r)\rho(r)dr, \quad (5)$$

式中, ρ 为系统基态总电荷密度, $E_T[\rho]$ 为电子动能, $E_J[\rho]$ 为电子间库仑相互作用能, $E_{xc}[\rho]$ 为电子间交换关联能, $V_{ne}(r)\rho(r)dr$ 为原子核库仑势. 计算得到的电荷陷阱能级如图8所示, 其中 EA 为电荷陷阱深度. 由图8可以看出: PE在温度和电场作用下, 电荷陷阱能级出现不同程度的降低. 随着温度升高, 材料的电荷陷阱由298 K的0.95 eV降低到343 K的0.68 eV, 再降低至363 K的0.66 eV, 分别下降28%和31%; 而施加电场作用后, 陷阱能级降低幅度更大, 在298, 343和363 K的温度下分别降至0.50, 0.48和0.49 eV, 分别下降47%, 49%和48%.

图8中O-PE的陷阱能级为0.95 eV, 这与屠德民等^[28]的实验结果0.1—1.1 eV相符合, 说明此PE模型能够较好地反映出材料的微观结构, 模拟结果比较准确.

当温度升高到343和363 K时, R-PE的电荷陷阱能级分别下降到0.68和0.66 eV, 在申作家等^[29]的实验中也发现随着温度升高, 无定形区的分子链段开始运动使束缚的部分陷阱电荷被释放, 认为材料内陷阱电荷发生脱陷, 进而使陷阱能级下降, 这与模拟结果相一致. 究其原因可能是: 温度的升高使陷阱受到“热腐蚀效应”^[30]的影响而遭到破坏, 或者说, 热运动削弱了陷阱对受陷电荷的束缚作

用, 因此, 从能级水平上看也相当于陷阱受热作用而变浅^[31]; 并且随着温度升高, 聚乙烯分子链段热运动加剧, 自由体积膨胀连通, 从而使不同聚集态结构间的界面变得模糊, 使界面陷阱深度变浅.

当PE体系受到电场作用时, 其陷阱能级降低到0.50 eV, 在彭斯远^[32]的实验中也发现材料的空间电荷密度出现由6 C/m³降低到5 C/m³的变化趋势, 并认为这是由于杂质电离引起的陷阱能级降低, 这与模拟结果趋势相符. 产生这种现象可能的原因有: 当PE受到外加电场作用时, 材料内部产生Maxwell应力, 进而微观结构发生改变, 分子链段发生局部有序排列现象, 减少了材料的结构性物理缺陷, 从而导致材料内电荷陷阱能级变浅; 同时, 聚乙烯为无定形材料, 介质内分子链排布不规整. 在外加电场作用下, 介质的势垒会发生一定的倾斜, 由于隧道效应使束缚在陷阱中的电荷更易脱陷而激发至导带^[33], 这也相当于PE受电场作用而陷阱能级变浅.

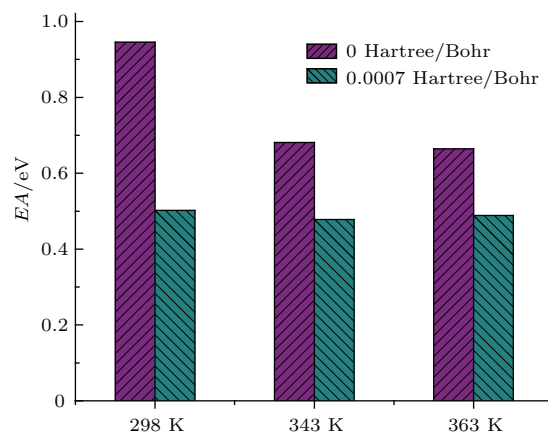


图8 (网刊彩色) 不同聚乙烯体系的陷阱深度
Fig. 8. (color online) Trap depths of PE models under different conditions.

除此之外, 当电场和温度同时作用于材料时, 与电场单独作用的D-PE1相比, 电荷陷阱能级只略微降低5%左右. 这也进一步说明所施加0.0007 Hartree/Bohr的电场对聚乙烯分子链段排列和微观结构的影响起主要作用, 而343和363 K的温度虽然对降低陷阱深度也有一定促进作用, 但影响效果相对较小.

综上所述, 当非晶PE材料受到电场或温度作用时, 电荷陷阱能级将不同程度地变浅, 其中电场作用的影响更显著.

4 结 论

利用 Materials studio 软件对 PE 分子运动进行模拟, 探讨电场和温度对分子链运动、体系能量和自由体积变化的影响, 从微观结构角度对空间电荷陷阱性能进行研究, 得到以下结论:

- 1) 聚乙烯模型的电荷陷阱能级和实验结果相符合, 说明模型的准确性;
- 2) Z 轴方向 0.0007 Hartree/Bohr 电场作用下, Maxwell 应力使分子链段出现局部有序排列, 形成较强的分子链运动;
- 3) 当温度由 298 K 升高至 363 K 时, 自由体积增加了 $327.31 \text{ \AA}^3$, 为分子链段协同运动提供了足够的自由空间;
- 4) 363 K 和 0.0007 Hartree/Bohr 联合作用与同温无电场作用相比, 聚乙烯的陷阱能级降低了 0.17 eV, 表现出对电场更强的依赖性.

参考文献

- [1] Tang C, Liao R J, Zhou T C, Chen G, Yang L J 2012 *Proc. Chin. Soc. Elect. Eng.* **32** 188 (in Chinese) [唐超, 廖瑞金, 周天春, Chen George, 杨丽君 2012 中国电机工程学报 **32** 188]
- [2] Guo J H 2014 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [国家辉 2014 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [3] Tian F Q 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [田付强 2012 博士学位论文 (北京: 北京交通大学)]
- [4] Le Gressus C, Blaise G 1992 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **27** 472
- [5] Damamme G, Le Gressus C, De Reggi A S 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 558
- [6] Zhu Z E, Zhang Y W, An Z L, Zheng F H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 067701 (in Chinese) [朱智恩, 张治文, 安振连, 郑飞虎 2012 物理学报 **61** 067701]
- [7] Tu D M, Wang X S, Kan L, Liu D 1993 *Proc. Chin. Soc. Elect. Eng.* **13** 7 (in Chinese) [屠德民, 王新生, 阚林, 刘东 1993 中国电机工程学报 **13** 7]
- [8] Li W, Liao R J, Yuan X J, Huang J, Cao D K, Hao J 2012 *Proc. Chin. Soc. Elect. Eng.* **32** 145 (in Chinese) [李伟, 廖瑞金, 袁秀娟, 黄金, 曹登焜, 郝建 2012 中国电机工程学报 **32** 145]
- [9] Liao R J, Nie S J, Zhou T C, Yang L J, Yuan L 2013 *J. Chongqing University* **36** 78 (in Chinese) [廖瑞金, 聂仕军, 周天春, 杨丽君, 袁磊 2013 重庆大学学报 **36** 78]
- [10] Alghamdi H A, Chen G 2014 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* Des Moines, IA, USA, October 19–22, 2014 p421
- [11] Dissado L A, Mazzanti G, Montanari G C 1997 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4** 496
- [12] Liu N, Chen G 2013 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Shenzhen, China, October 20–23, 2013 p800
- [13] Gong B, Zhang Y W, Zheng F H, Xiao C, Wu C S 2006 *J. Material Science & Engineering* **24** 109 (in Chinese) [宫斌, 张治文, 郑飞虎, 肖春, 吴长顺 2006 材料科学与工程学报 **24** 109]
- [14] Kang J W, Choi K, Jo W H, Hsu S L 1998 *Polymer* **39** 7079
- [15] Qiu C R, Cao X L 2011 *Electrical Insulation Test Technology Third Edition* (Beijing: China Machine Press) p5 (in Chinese) [邱昌荣, 曹晓珑 2011 电气绝缘测试技术 (北京: 机械工业出版社) 第 5 页]
- [16] Ishii R, Tomioka J, Banmongkol C, Mori T, Mizutani T, Ishioka M 1998 *Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, in conjunction with 1998 Asian International Conference on Dielectrics and Electrical Insulation and the 30th Symposium on Electrical Insulating Materials* Toyohashi, Japan, September 27–30, 1998 p235
- [17] Sun W F, Wang X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 186202 (in Chinese) [孙伟峰, 王暄 2013 物理学报 **62** 186202]
- [18] Jia H P, Su X J, Hou G L, Cao X P, Bi S, Liu Z H 2013 *J. Chem. Ind. Eng.* **64** 1862 (in Chinese) [贾海鹏, 苏勋家, 侯根良, 曹小平, 毕松, 刘朝辉 2013 化工学报 **64** 1862]
- [19] Liao R J, Zhu M Z, Yan J M, Yang L J, Zhou X 2011 *Acta Chimica. Sin.* **69** 163 (in Chinese) [廖瑞金, 朱孟兆, 严家明, 杨丽君, 周欣 2011 化学学报 **69** 163]
- [20] Yu X, Han M, Yang X Z 2011 *Chemical J. Chinese Universities* **32** 180 (in Chinese) [余翔, 韩铭, 杨小震 2011 高等学校化学学报 **32** 180]
- [21] Zhu P P, Yang H Y, He P S 2005 *Polymer Bulletin* **5** 147 (in Chinese) [朱平平, 杨海洋, 何平笙 2005 高分子通报 **5** 147]
- [22] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard III W A, Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [23] Boek E S, Coveney P V, Skipper N T 1995 *Langmuir* **11** 4629
- [24] Huang X F 2014 *M. S. Thesis* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [黄晓峰 2014 硕士学位论文 (成都: 西南交通大学)]
- [25] Li C M 2007 *Chemical Basics of Polymer Insulation Materials* (1st Ed.) (Harbin: Harbin Institute of Technology Press) pp200–220 (in Chinese) [李长明 2007 高分子绝缘材料化学基础 (第一版) (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第 200—220 页]
- [26] Qiu F S 2012 *M. S. Thesis* (Guangzhou: South China University of Technology) (in Chinese) [邱福生 2012 硕士学位论文 (广州: 华南理工大学)]
- [27] Dong S J 2011 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [董仕晋 2011 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [28] Tu D M, Wang X, Lü Z P, Wu K, Peng Z R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 017104 (in Chinese) [屠德民, 王霞, 吕泽鹏, 吴锴, 彭宗仁 2012 物理学报 **61** 017104]

- [29] Shen Z J, Luo Z Y, Zhan W P, Chen T B, Chu X L, Yu Y Y, Ouyang B H, Li J Y 2016 *Proc. Chin. Soc. Elect. Eng.* **36** 5382 (in Chinese) [申作家, 罗智奕, 詹威鹏, 陈腾彪, 褚学来, 余盈荧, 欧阳本红, 李建英 2016 中国电机工程学报 **36** 5382]
- [30] Boustead I, Charlesby A 1970 *Proc. Roy. Soc. A* **316** 291
- [31] He L J 2010 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [何丽娟 2010 博士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [32] Peng S Y 2014 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [彭斯远 2014 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [33] Chen J D, Liu Z Y 1982 *Dielectric Physics First Edition* (Beijing: China Machine Press) pp219–231 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1982 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 219—231 页]

Simulations of the effects of electric field and temperature on space charge traps in polymer*

Li Li-Li¹⁾²⁾ Zhang Xiao-Hong^{1)†} Wang Yu-Long¹⁾²⁾ Guo Jia-Hui¹⁾

1) (Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, College of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

2) (College of Rongcheng, Harbin University of Science and Technology, Rongcheng 264300, China)

(Received 20 October 2016; revised manuscript received 1 February 2017)

Abstract

The simulations of the structure and behavior of the molecule in the simulation software are an effective way to analyze the microscopic mechanism associated with performance change of space charge trap in the polymer. To achieve this, in this paper we first present the polyethylene molecular model which is developed by using the simulation software Materials Studio (MS). Then, the microstructure and property of space charge trap are analyzed by the changes with the energy and the free volume in the polyethylene due to the chain segment motion under the universal force field (UFF), respectively. Some important findings are extracted from simulation results. First, in the process of the temperature gradually increasing from 298 K to 363 K, the phenomena of slippage and diffusion of the molecule due to the enhanced thermal motion of molecules are observed. These phenomena lead to the free volume increasing and the space charge trap energy level decreasing gradually, whose maximum value is $1542.07 \text{ \AA}^3$ and the minimum value is 0.66 eV when the temperature is 363 K. Second, when an electrostatic field of 0.0007 Hartree/Bohr is applied to the polymer, molecular chain segments are oriented by the Maxwell stress that is generated by the electric effect. Molecular chain segment orientations induce the van der Waals interaction energy to increase to -360.18 kcal/mol ($1 \text{ kcal/mol} = 4.18 \text{ kJ/mol}$), the free volume to decrease by $279.77 \text{ \AA}^3$, and the space charge trap energy level to decrease by 0.45 eV. Third, by comparing the cases of applying the temperature field and the electric field to the polyethylene, it is found that the electric field has stronger effect on charge trap. Specifically, the space charge trap energy level of the polyethylene associated with 0.0007 Hartree/Bohr electric field is reduced by 0.17 eV compared with that associated with the temperature of 363 K. Moreover, simulation results and measured results are compared with each other and they are well consistent. Finally, it is concluded that using electric effect and molecular thermodynamic movement is an very effective way to analyze the microscopic mechanism of changes with free volume and van der Waals interaction energy. This analysis confirms that molecular motion changes the microstructure of the polyethylene and generates charge traps. In addition, it confirms that the influence of the electric field on the polyethylene generates the lower level of space charge trap than the effect of the temperature field.

Keywords: space charge traps, microstructure, chain segment movement, free volume

PACS: 72.80.Le, 72.20.Pa, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.66.087201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51577045).

† Corresponding author. E-mail: x_hzhang2002@hrbust.edu.cn