

基于类耿氏效应的低密度聚乙烯中 空间电荷包行为的模拟仿真^{*}

夏俊峰¹⁾ 张治文^{1)†} 郑飞虎¹⁾ 雷清泉²⁾

1) (同济大学波尔固体物理研究所, 上海 200092)

2) (哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080)

(2009 年 4 月 27 日收到 2009 年 5 月 19 日收到修改稿)

低密度聚乙烯材料中的空间电荷包现象通常会引起严重电场畸变而影响其击穿特性. 本文借鉴半导体中的耿氏效应的负微分迁移率机理来描述电荷包的形成机理, 并结合载流子的注入条件及体内陷阱对电荷迁移的影响等因素, 对文献中报道的两类外加场强不同且迁移趋势各异的空间电荷包行为进行了模拟仿真, 模拟的电荷包大小随电场变化规律, 电荷包迁移速率随时间变化规律等与相应实验结果符合. 模拟结果表明, 产生耿氏效应的负微分迁移率是造成电荷包非弥散传输的主要原因, 其与材料电极注入情况及体内陷阱态的共同作用导致了空间电荷包行为迁移的多样性.

关键词: 空间电荷包, 耿氏效应, 模拟仿真, 负微分迁移率

PACC: 7110, 7750, 7210, 7220J

1. 引言

空间电荷是影响聚合物材料电气性能和使用寿命的重要因素. 强电场作用下, 样品内部积累的空间电荷产生的电场畸变, 可能引发局部击穿放电或电树枝的产生^[1-3]. 因此空间电荷问题在聚合物材料中的产生, 传输及积累过程对研究聚合物材料击穿机理和抗老化性能等方面有重要作用.

目前广泛应用于固体聚合物材料中电荷分布的无损测量方法如压力波法 (pressure wave propagation) 和电声脉冲法 (pulsed electro-acoustic) 有效地揭示了空间电荷在介质内积累及传输过程, 也发现了一些电荷在材料内的特殊输运方式^[4, 5]. 例如, 在对某些聚乙烯材料施加一定高场强后, 空间电荷会在材料内部以一种相对孤立的波包状形态进行迁移, 称为“空间电荷包现象”. 早期 Hozumi 等发现在对交联聚乙烯 (XLPE) 材料施加高于 100 MV/m 外场时, 样品内出现了正空间电荷包^[6]. Kon 等人在超过 120 MV/m 电场下的 XLPE 材料中观察到负空间电荷包^[7].

类似的, 电荷包也出现在低密度聚乙烯 (LDPE) 材料中, 如 Matsui 等人在高场下 (> 100 MV/m) 的低密度聚乙烯 (LDPE) 中观测到正空间电荷包^[8]. 而我们课题组发现在较低场强 (50 MV/m) 下的低密度聚乙烯中就能产生正空间电荷包^[9]. 这些实验中观测到的电荷包在电荷极性, 产生过程, 变化趋势等方面都存在差异, 其形成机理在国际上也一直没有十分合理的解释.

目前国内外不少学者针对空间电荷包行为已提出不少物理模型^[10, 11]. 这些模型虽然很成功地模拟了各自实验中出现的空间电荷包现象, 但都无法同时解释多种不同的电荷包迁移现象. 研究发现, 不同电荷包行为发生时存在一些共性, 如存在阈值场强, 迁移速度随局部场强增大而减小, 迁移中存在电流振荡等. 本文将这些特点与半导体中的耿氏效应 (Gunn effect) 相类比, 提出负微分迁移率的假设来描述载流子迁移速率与电场关系, 同时考虑了载流子注入以及电荷与陷阱的相互作用等因素对电荷包行为的影响, 在此基础上建立模型对低密度聚乙烯中两种具有代表性的空间电荷包行为进行了模拟.

^{*} 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), 上海市科学技术委员会 (批准号 07DZ222302) 资助的课题.

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

2. 空间电荷包行为的物理过程

由于目前尚没有完善的理论或模型可以有效地解释聚合物中的电子输运与俘获机理,因此在研究空间电荷包行为时,可以将空间电荷包行为抽象为电荷的注入,迁移,脱陷与入陷三个基本过程,并对每个过程做一些合理假设,使模拟问题可以得到简化.本文限于篇幅,只对仿真中使用的理论做简单介绍,对电荷包产生的物理过程的详细描述请见文献[12].

电荷注入通常与界面功函数差,表面陷阱态等众多因素有关.有文献认为,聚合物的电荷注入遵循电场限制空间电荷模型(field-limited space-charge, FLSC),只有在电极电场高于阈值 E_0 时才能产生电荷注入[13,14].这一过程可用下式来表述:

$$j_0 = \begin{cases} j_0 = J(0) \exp(B_{\text{st}} E^{1/2}), & E \geq E_c, \\ \theta j_0, & (\theta \ll 1), \quad E < E_c, \end{cases} \quad (1)$$

式中 j_0 为无陷阱状态下的注入电流密度, θ 为调制电流发射系数, E_c 为注入阈值电场.

空间电荷包的传输表现为电荷以非弥散的波包状传输,在背电极复合后产生电流振荡.这些特征与半导体中的耿氏效应类似.耿氏效应的产生机理是迁移速率与电场关系曲线存在负微分迁移率区域,也称为负阻区,在负阻区,载流子迁移速率随着电场升高而减小.如果聚合物材料中亦存在类似效应时,体内电荷产生的电场畸变会对载流子的迁移速率产生影响,导致空间电荷进一步积累从而产生空间电荷包[15].关于负微分迁移率导致电荷包形成的具体机理可参考文献[12].

聚合物中陷阱的作用机理十分复杂,为简化问题的讨论,我们假定样品只存在单极性注入,材料内只存在单一陷阱能级,并且忽略位移电流对总电流的贡献,在这些假设下,自由电荷的动态方程可用下式描述[16]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{c_{\text{in}}}(x,t)}{\partial t} &= \nu_t n_{t_{\text{in}}}(x,t) - \gamma_i v_{c_{\text{in}}}(x,t) \\ &\quad \times (M - n_{t_{\text{in}}}(x,t)/e) \\ &\quad \times n_{c_{\text{in}}}(x,t) + \frac{\partial j(x,t)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $n_{c_{\text{in}}}(x,t)$ 为体内自由电荷密度, $n_{t_{\text{in}}}(x,t)$ 为体内陷阱电荷密度,二者都是位置 x 与时间 t 的函数, $j(x,t)$ 为传导电流密度, ν_t 为场致陷阱电荷逃逸频

率,根据 Poole-Frenkel 效应可写为[16]

$$\nu_t = \nu_0 \exp(-(U - \beta_{\text{pf}} \sqrt{E})/kT). \quad (3)$$

3. 对不同空间电荷行为的模拟结果及讨论

3.1. 模拟算法及参数

通过以上分析,我们对文献中报道的不同电荷包行为进行了仿真计算.模拟中使用的参数见表1.一些参数的取值参考了相关文献及实验结果[17-20].对负微分迁移率曲线采用线性近似来简单实现[17-20].对于模型中一些重要参数如负微分迁移阈值电场及陷阱能级因无法从实验及文献中得到准确数值,我们根据实验结果对这些参数做了近似估计.对高电场($> 100 \text{ MV/m}$)下的空间电荷包行为的实验结果的模拟中,由于电荷注入量较大,电荷包迁移时间较长且未发现有明显的电荷被陷阱俘获,根据模型我们对模拟参数设置了较大的电荷注入量,较高的负微分迁移率阈值电场与较浅的陷阱能级.而低电场(50 MV/m)下的空间电荷包行为的实验结果中,电荷注入量较小,电荷包在迁移时有一定衰减,因此模拟参数中设置了较小的电荷注入量,较低的负微分迁移阈值电场与较深的陷阱能级.

表1 模拟参数表

	样品1(高场)	样品2(低场)
热电子发射电流密度 $J(0)/(\text{pA}/\text{m}^2)$	780	16.4
电流发射系数 Θ	0.1	0.1
电荷最大迁移速率 $V_1/(\text{m/s})$	1.7×10^{-7}	1.5×10^{-9}
电荷最小迁移速率 $V_2/(\text{m/s})$	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-11}
电极注入阈值电场 $E_0/(\text{MV/m})$	40	44
负微分迁移率区的起始电场 $E_1/(\text{MV/m})$	90	46
负微分迁移率区的截止电场 $E_2/(\text{MV/m})$	550	80
电荷尝试逃逸频率 ν_0/s^{-1} [17-20]	10^{20}	10^{22}
单位体积内陷阱总数 M/m^{-3} [17-20]	3.2×10^{21}	3.2×10^{21}
捕获截面 γ_i/m^{-2} [17-19]	1.00×10^{-13}	1.00×10^{-13}
陷阱能级深度 U/eV	1.2	1.4
外加电压 V/kV	13-52	42.5
样品厚度 d/mm	0.13	0.85

模拟计算中一维有限差分法求解各微分方程,算法的基本思想是:对样品沿长度方向剖分成若干

单元层,给定初始电荷分布后,可以通过泊松方程近似求出各层的电场,再根据材料的迁移速率与电场关系曲线,求出下一个 Δt 时间后,各层自由电荷和陷阱电荷的改变量,从而得出下个时刻的电荷分布,多次迭代可得到任意时刻的电荷分布.

文中给出实验结果来自于国内外不同学者的研究工作,测量方法为激光压力波法或电声脉冲法,其原理决定了测量出的电荷峰一般呈高斯分布,而模型中将电荷包的电荷量近似为小薄层内的均匀分布,为了更好地与实验结果进行比较,模拟中对其进行了高斯卷积处理,并保证其宽度与实验分辨率一致.

3.2. 低场下空间电荷包的模拟结果

我们课题组曾在 50 MV/m 外加电场下的低密度聚乙烯材料中观测到了空间电荷包行为,图 1(a) 是实验测得的电荷分布情况^[9],可以看到明显的电荷包迁移过程. 我们对其的模拟结果如图 1(b) 所示. 根据(2)式,当材料存在负微分迁移率且当陷阱能级较深时,电荷被陷阱俘获后就难于脱陷,自由电

荷密度将由电荷入陷率和传导电流密度的变化决定. 尽管在电场处于负微分迁移率区时,传导电流会促进电荷的积累,然而由于聚乙烯内分布较大数量的电荷陷阱,因此会导致被陷阱俘获的电荷多于因负微分迁移率引起的电荷增量,使电荷包在迁移过程中逐渐衰减,从模拟图中可以看到,电荷包在阳极产生后,移动过程中缓慢衰减,最后到达阴极处中和,这一现象与实验结果十分符合. 虽然图 1(b) 未明显反映出电荷包移动过程中被陷阱俘获的那部分电荷,但对空间电荷包迁移时材料内部电场分布的模拟结果显示(见图 2(a),(b)),在阳极到电荷包后沿位置之间的电场有缓慢上升的过程,说明在电荷包经过的区域内存在被陷阱俘获的电荷,由于入陷电荷与电荷包电荷相比较少,因此未明显反映在电荷分布图中,而实验结果中的空间电荷分布也未反映出明显的陷阱电荷,可能是由于我们实验中使用的测量方法为激光压力波法,陷阱电荷的电荷密度低于压力波法的最大分辨率所致. 从电场分布的模拟结果中,我们还可以看到,在整个迁移过程中,阳

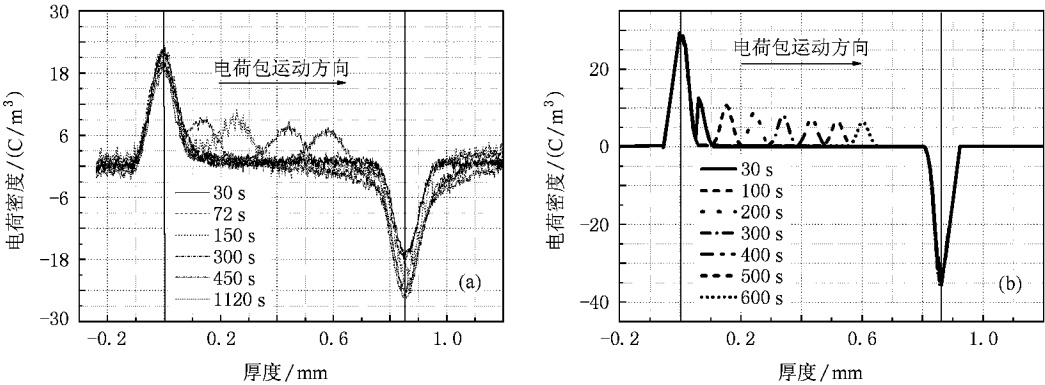


图 1 50 MV/m 外场下空间电荷包迁移行为实验结果与模拟结果对比 ($d = 0.85 \text{ mm}$) (a) 实验结果^[9]; (b) 模拟结果

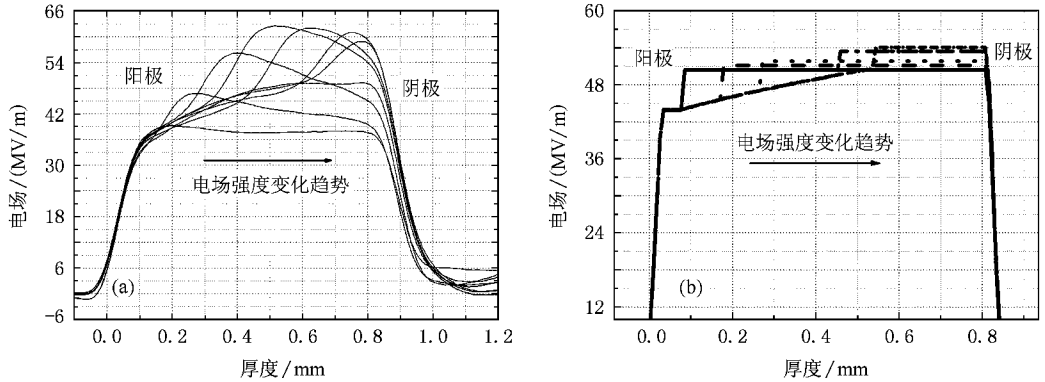


图 2 50 MV/m 外场下空间电荷包迁移时样品内部电场分布 (a) 实验结果^[9]; (b) 模拟结果

极处场强维持不变且近似等于注入阈值电场,而在实验结果中也有相同特征,我们认为其原因在于当电极处电场高于注入阈值电场时,电荷将从电极向体内注入.由于负微分迁移率的影响,电荷包逐渐增大而降低阳极处电场,当阳极处电场减小到注入阈值电场 E_0 以下时,电荷包由于得不到电荷的补充而逐渐向阴极移动.在到达新位置后,电荷包又将重复这一过程从而造成了电极处电场近似不变.另外,注意到模拟中电荷包前沿电场随时间逐渐升高,在负微分迁移率的假设下,随着电场升高,电荷迁移应

变慢,这意味着电荷包的迁移速率应随时间下降.为此,我们对实验中各时刻的电荷包迁移速率进行了计算,图 3(a) 给出了计算结果,相应模拟结果如图 3(b) 所示,二者都显示出迁移速率随时间逐渐减小的变化趋势,它们之间的差异主要在于实验结果显示迁移速率呈指数下降并伴有小幅振荡,而模拟结果中,迁移速率近似线性下降.其原因在于模型中对迁移速度与电场关系曲线采用线性近似假设过于简化,未能准确反映出真实情况下载流子迁移速率随电场变化情况.

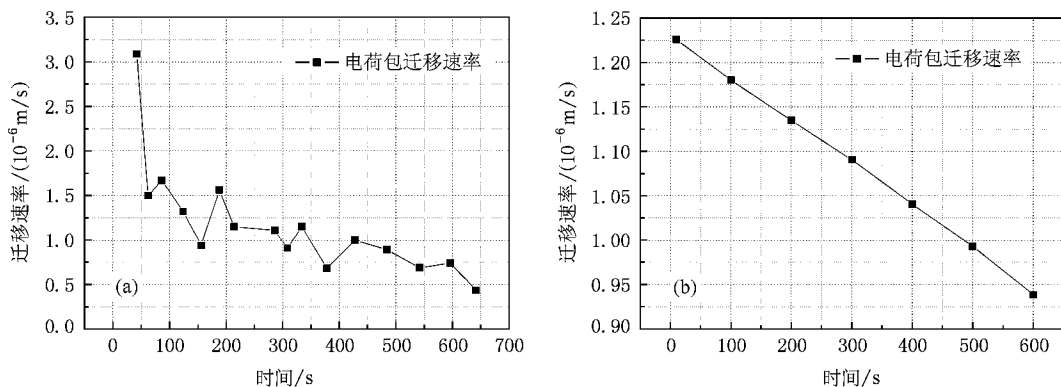


图 3 电荷包迁移速率随时间变化曲线 (a) 实验结果 ;(b) 模拟结果

3.3. 高场下电荷包的模拟结果

图 4(a) 是文献[10]中报道的外加高场(330 MV/m)下低密度聚乙烯电荷包行为的实验结果,图 4(b) 是击穿前电荷包在材料内迁移情况的模拟结果.从图中可以看到,模拟结果与实验结果反映了较为相似的传输特征.与低场下观测到电荷包相比,电荷包在迁移中逐渐增大,这是由于高场对陷阱势垒的削弱作用比低场(50 MV/m)条件下更强,根据(3)式,

电荷脱陷概率远高于低场情况,因此脱陷电荷量与入陷电荷量会在较短时间内达到平衡,对传导电流的影响不大,因此被俘获电荷量不足以抵消负微分迁移率引起的电荷增量,电荷包在迁移中会逐渐增大.同时,模拟电荷包的迁移速率随时间减小,在电荷包在材料内迁移到接近最大深度时,移动变得非常缓慢,这种变化和材料体内电场分布有关.图 5(a), (b) 给出了样品内部电场随时间变化的实验结果与模拟结果,电场分布的形状与低场下的电场分布相

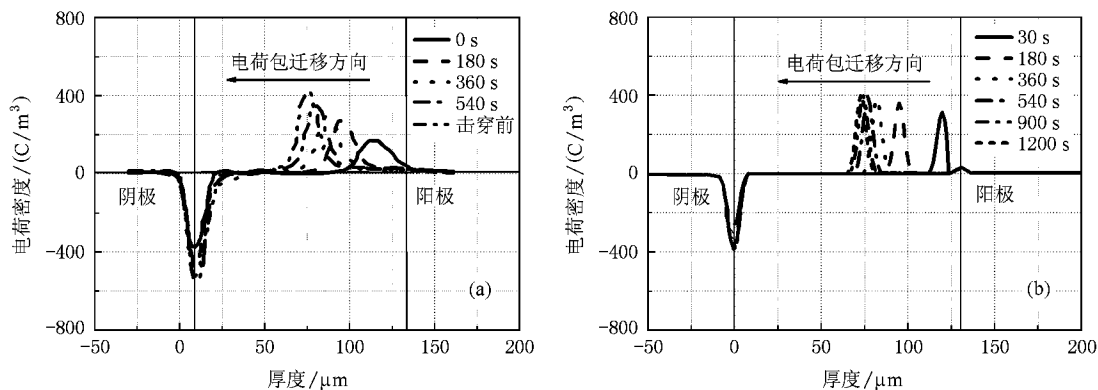


图 4 330 MV/m 外场下空间电荷包迁移行为实验结果与模拟结果对比($d = 130 \mu\text{m}$) (a) 实验结果^[10] ;(b) 模拟结果

近,但电荷包引起的电场畸变更加严重,阳极注入处电场维持在略高于注入阈值电场的较低水平,而阴极附近电场却随着电荷包的迁移大大增强,当电荷包迁移到最大深度时,阴极电场达到了 530 MV/m,这么高

的场强也超过了负微分迁移率区的最高阈值场强 E_2 ,从表 1 中可以看出,阈值电场 E_2 对应的迁移速度远小于最大迁移速度 V_1 , 因此电荷包在接近最大深度时,迁移速率已经非常有限,几乎静止不动.

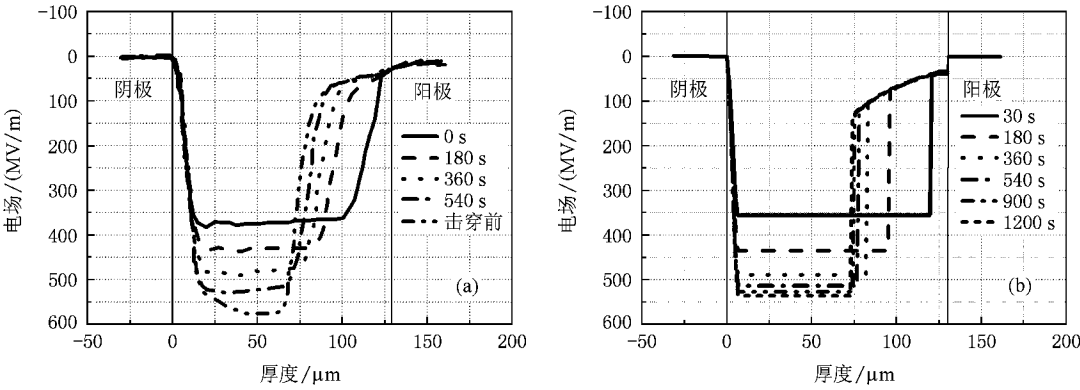


图 5 330 MV/m 下空间电荷包迁移时样品内部电场分布 (a)实验结果^[10];(b)模拟结果

为了研究电荷包行为与外加电场的关系,我们对不同电场下电荷包的迁移情况也进行了模拟,图 6(a)和(b)给出了不同场强下的电荷包迁移到最大深度时空间电荷分布的实验与模拟结果,图 7(a)和(b)则分别给出了相应的电场分布,模拟结果与实验结果在电荷包最终停留位置,电场分布曲线上都十分相近.图中显示,除了在 100 MV/m 外场时,电荷包能迁移到阴极以外,其余场强下,电荷包都只能迁移到样品内部

某处,最大迁移距离与外加电场成反比.尽管所加外场不同,但阳极处场强及高场区场强都基本相同,分别为 40 MV/m 与 530 MV/m 非常接近注入阈值场强 E_0 及最小速率 V_2 对应的阈值场强 E_2 .不同电场下电荷包迁移距离不同的原因在于,越靠近背电极的电荷包对电荷包前沿(以电荷迁移方向为正方向)电场的提升幅度越大,高电场下,电荷包迁移较短的距离就使得电荷迁移速率降至较低的水平.

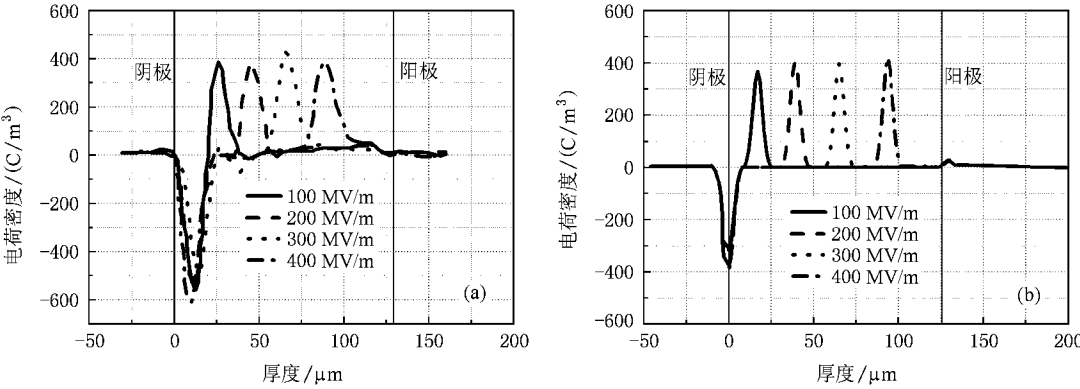


图 6 不同高场下(100—400 MV/m)电荷包迁移至最大深度时样品内空间电荷分布 (a)实验结果^[10];(b)模拟结果

3.4. 对不同陷阱模型下模拟结果的讨论

以上我们对两种不同电场及型号的低密度聚乙烯材料中的空间电荷包行为进行了仿真计算.模拟结果与实验结果基本一致.从模拟结果中可以发现:首先,阳极处注入电场基本不随外加电场及电荷包在材料内部的迁移情况变化,都维持在注入阈值场

强 E_0 左右,这一点在实验结果中也得到了验证.这说明低密度聚乙烯中的空间电荷包的电荷来源主要来源于电极注入电荷,电荷的逐步积累会削弱注入电极处场强,当电极处场强降低至阈值电场 E_0 以下时,根据 FLSC 模型,电荷注入量的急剧减小使得电荷包在电场作用下发生迁移,在迁移一段距离后,电荷包在阳极处引起的电场改变减弱,注入电场高

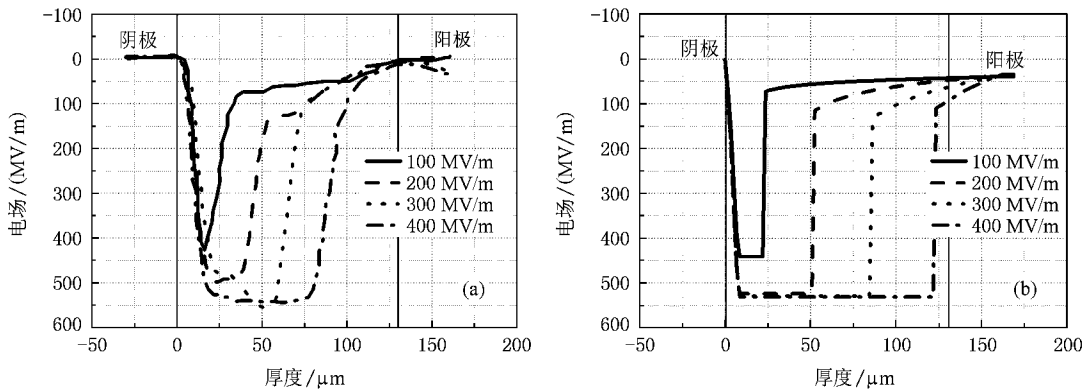


图 7 不同高下(100—400 MV/m)电荷包迁移至最大深度时的样品内电场分布 (a)实验结果^[10]; (b)模拟结果

于注入阈值电场 E_0 , 电荷又重新开始注入, 使电荷包在新的位置上达到平衡. 这种不连续的注入过程造成了电荷包的迁移. 其次, 当电荷迁移速率与电场存在负微分迁移率关系时, 内电场的不均匀分布产生的迁移速率差会导致电荷包在一个较小波层内增长而不发生弥散. 实验观测到的两种电荷包在迁移过程中的速率都是逐渐变小的, 这预示了聚乙烯材料中存在负微分迁移率的可能性. 当负微分迁移率区的起始阈值电场 E_1 及截止阈值电场 E_2 一定的情况下, 外加电场大小将影响电荷包的电量变化及在材料内的迁移深度. 最后, 电荷包的电荷量在迁移过程中受到陷阱的调制作用. 由于聚乙烯材料内部的陷阱态受材料原料选取, 加工工艺及外部条件等

因素影响较大, 因此造成了电荷包迁移行为的多样性和复杂性.

4. 结 论

本文采用基于耿氏效应的物理模型对两类不同外加电场下的空间电荷包行为进行了计算机仿真分析, 大部分模拟参数均来源于实验结果, 模拟结果与多位作者所报道的实验结果符合很好. 通过对电荷包迁移时的速率变化, 体内场强分布以及不同外加电压下样品内的电荷包迁移变化的模拟研究, 初步解释了电荷包行为存在多样性的原因, 并证明该模型在模拟空间电荷包迁移行为上具有一定的普适性.

- [1] Bradwell A, Cooper R, Varlow B 1971 *Proc. IEE* **28** 247
- [2] Zhang Y W, Lewiner J, Alquie C, Hampton N 1996 *IEEE Trans. on DEI* **36** 778
- [3] Tu D M, Liu R S, Li Y K 1990 *Academic Journal of Xi'an Jiaotong University* **24** 109 (in Chinese) [屠德民、刘荣生、吕永康 1990 *西安交通大学学报* **24** 109]
- [4] Li Y, Tanaka T 1994 *IEEE Electrical Insulation. Magazine* **10** 16
- [5] Zheng F H, Zhang Y W, Wu C S, Li J X, Xia Z F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1137 (in Chinese) [郑飞虎、张治文、吴长顺、李吉晓、夏钟福 2003 *物理学报* **52** 1137]
- [6] Hozumi N, Suzuki H, Okamoto T 1994 *IEEE Trans. on DEI* **5** 82
- [7] Kon H, Suzuoki Y, Mizutani T, Yoshifuji N 1996 *IEEE Trans on DEI* **3** 380
- [8] Matsui K, Takada T, Fukao T, Fukunaga K 2005 *IEEE Trans on DEI* **12** 9
- [9] Zheng F H, Zhang Y W, Gong B, Zhu J W, Wu C S 2005 *Science in China (Technological Science)* **48** 354
- [10] Matusi K, Tanaka Y, Takada T, Maeno T, 2008 *IEEE Trans on DEI* **15** 841
- [11] Kaneko K, Mizutani T 1999 *IEEE Trans on DEI* **6** 152
- [12] Xia J F, Zhang Y W, Zheng F H, Lei Q Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8529 [夏俊峰、张治文、郑飞虎、雷清泉 2009 *物理学报* **58** 8529]
- [13] Dissado L A, Laurent C, Montanari G C, Morshuis P H F 2005 *IEEE Trans on DEI* **12** 612
- [14] Zeller H R 1990 *Proceeding of CEIDP* 1990 p 8
- [15] Jones J P, Llewellyn J P, Lewis T J 2005 *IEEE Trans on DEI* **12** 951
- [16] Xia Z F 2001 *Electrets* (Bei Jing: Science Press) p122 (in Chinese) [夏钟福 2001 *驻极体* (北京: 科学出版社) 第 122 页]
- [17] Roy S L, Segur P, Teyssedre G, Laurent C 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 298
- [18] Fabiani D, Montanari G C, Dissado L A, Laurent C, Teyssedre G 2009 *IEEE Trans on DEI* **16** 241
- [19] Boufayed F, Teyssedre G, Laurent C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 104105 - 1
- [20] 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]

Numerical simulation of charge packet behavior in low-density polyethylene based on Gunn effect-like model^{*}

Xia Jun-Feng¹⁾ Zhang Ye-Wen^{1)†} Zheng Fei-Hu¹⁾ Lei Qing-Quan²⁾

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

2) (*Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

(Received 27 April 2009 ; revised manuscript received 19 May 2009)

Abstract

Packet-like space charge behavior usually induces the electric field distortion and strongly affects the electrical performance of low-density polyethylene. In this paper, we analyze the influence of charge injection, carriers migration and interaction between the free charge and trap in polyethylene on packet-like space charge behavior and introduce the mechanism of Gunn effect to describe the generating process of space charge packet. Based on this, we simulated two kinds of packet-like space charge behaviors with different variation trends and in different applied fields reported by different research groups. The simulated space charge packet shows very good fitting with the experiment data in both packet amplitude and migration velocity. The simulation results also indicate that the injection conditions and trap level depth play an important role in the diversity of packet-like space charge behavior.

Keywords : packet-like charge, Gunn effect, numerical simulation, negative differential mobility

PACC : 7110, 7750, 7210, 7220J

^{*} 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 (Grant No. 07DZ22302).

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