

聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性

马超 闵道敏 李盛涛 郑旭 李西育 闵超 湛海涯

Trap distribution and direct current breakdown characteristics in polypropylene/ Al_2O_3 nanodielectrics

Ma Chao Min Dao-Min Li Sheng-Tao Zheng Xu Li Xi-Yu Min Chao Zhan Hai-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 067701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池中的作用

Effects of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ on fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038104>

基于 Monte Carlo 的热脉冲法数据分析

Numerical extraction of electric field distribution from thermal pulse method based on Monte Carlo simulation

物理学报.2016, 65(7): 077702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077702>

横磁模下介质表面二次电子倍增的抑制

Suppression of secondary electron multipactor on dielectric surface in TM mode

物理学报.2015, 64(13): 137701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137701>

基于单极性驻极体薄膜的振动能俘获研究

Vibration energy harvesting with uni-polar electret film

物理学报.2016, 65(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.177701>

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

聚丙烯腈基碳纤维原丝在纺丝过程中纳米孔变化规律与机理研究

Nanopore change law and mechanism of polyacrylonitrile based carbon fiber precursor in spinning process

物理学报.2015, 64(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.046101>

聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱与直流击穿特性*

马超¹⁾ 闵道敏^{1)†} 李盛涛¹⁾ 郑旭¹⁾ 李西育²⁾ 闵超²⁾ 湛海涯³⁾

1) (西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

2) (西安西电电气研究院有限责任公司技术研究中心, 西安 710077)

3) (西安西电电力电容器有限责任公司研发处, 西安 710082)

(2016年11月30日收到; 2016年12月10日收到修改稿)

聚丙烯电介质的直流击穿场强是影响其储能密度的关键因素, 纳米氧化铝掺杂是一种提高聚合物电介质击穿场强的有效方法, 因此有必要开展聚丙烯/氧化铝纳米电介质直流击穿特性的研究. 为了探究其直流击穿机理, 通过熔融共混法制备了聚丙烯/氧化铝纳米电介质试样, 观察了其显微结构, 并对其表面电位衰减特性、体电阻率和直流击穿场强进行了测试. 实验结果表明, 随着纳米氧化铝含量的增加, 深陷阱能级和密度、体电阻率和直流击穿场强都呈现先升高后降低的趋势, 当纳米氧化铝含量为0.5 wt%时出现最大值, 其中, 直流击穿场强相比于未掺杂时可提高27%左右. 根据纳米电介质交互区模型, 分析了聚丙烯/氧化铝纳米电介质的显微结构和陷阱参数之间的关系. 基于空间电荷击穿理论, 利用陷阱参数对聚丙烯/氧化铝纳米电介质直流击穿机理进行了探讨. 认为交互区为聚丙烯/氧化铝纳米电介质提供了更多深陷阱, 而深陷阱能级和密度在较高纳米掺杂量时出现不同程度的降低可能是由双电层模型交互区重叠所致; 深陷阱能级和密度的增加可降低载流子的注入量, 进而提高其体电阻率和直流击穿场强.

关键词: 聚丙烯, 纳米电介质, 直流击穿场强, 陷阱

PACS: 77.84.Jd, 81.07.Pr, 77.22.Jp, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.66.067701

1 引言

聚丙烯具有良好的介电、机械、耐热及耐腐蚀特性, 广泛地应用于电力电容器中^[1,2]. 为了减小电容器的体积、降低成本, 需要进一步提高电力电容器的储能密度^[3-5]. 对于线性电介质, 储能密度可表示为

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2, \quad (1)$$

其中, U 为电介质的储能密度, ϵ_0 为真空的介电常数, ϵ_r 为电介质的相对介电常数, E_b 为电介质的直

流击穿场强. 显然, 电介质的储能密度和直流击穿场强的平方成正比. 因此, 提高电介质的直流击穿场强是一种有效提高其储能密度的方法. 通常, 人们采用改变球晶尺寸^[6]、分子链取向^[7]、分子链交联^[8]等方法来改变聚丙烯的凝聚态结构, 进而提高其直流击穿场强.

纳米粒子掺杂作为一种有效提高聚合物电介质直流击穿场强的方法, 受到了越来越多的关注^[4,9]. 为了解释纳米电介质界面处的物理化学性质, 国外学者相继提出双电层模型^[10]、多核模型^[11]、体积模型^[12]等. 国内Li等^[13]提出了纳米电介质交互区结构模型, 此模型可以很好地解释

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB251003)、清华大学电力系统国家重点实验室开放课题(批准号: SKLD16KZ04)、中国博士后科学基金(批准号: 2014M552449)、中央高校基本科研业务费(批准号: xjj2014022)和西安交通大学“新教师支持计划”(批准号: DWSQc130000008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: forrestmin@xjtu.edu.cn

环氧和聚乙烯等纳米电介质短时击穿和长时损伤的实验结果. 国内学者在聚丙烯电介质电荷存储及聚丙烯纳米电介质耐电树枝化等方面做了大量的研究工作^[14-17], 对了解聚丙烯纳米电介质电荷输运特性及其直流击穿机理具有重要意义. 芬兰学者研究了纳米掺杂对聚丙烯电介质直流击穿场强的影响, 其中, Takala等^[18]发现5 wt%纳米二氧化硅掺杂可提高聚丙烯电介质的直流击穿场强, Virtanen等^[19]研究了不同纳米碳酸钙含量对聚丙烯电介质的介电性能的影响, 发现当纳米粒子含量较少(1.8 wt%)时, 直流击穿场强达到最大. Rytöluoto等^[20]在聚丙烯/氧化铝纳米电介质中同样发现, 当纳米氧化铝的掺杂量较少(~1 wt%)时, 直流击穿场强出现最大值. 纳米氧化铝作为典型的无机纳米填料常被用于改善聚合物电介质的电气性能^[21], 其中, Kozako等^[22]指出纳米氧化铝掺杂可提高环氧电介质的局部放电耐受能力且延长电气击穿时间; 王威望^[23]对聚乙烯/氧化铝纳米电介质进行了系统研究, 结果表明少量的纳米氧化铝掺杂(~0.5 wt%), 可显著提高聚乙烯电介质的直流击穿场强, 且基本不会引起介质损耗的增加. 综上所述, 纳米氧化铝掺杂是一种有效提高聚合物电介质直流击穿场强以及储能密度的方法, 因此有必要开展聚丙烯/氧化铝纳米电介质直流击穿特性及其内在机理的研究.

本文首先通过熔融共混法制备聚丙烯/氧化铝纳米电介质, 采用热压法制备厚度约为100 μm的试样. 利用高倍电子扫描显微镜观察试样的显微结构, 同时, 测试其表面电位衰减特性、体电阻率和直流击穿场强. 然后, 利用等温表面电位衰减模型^[24]提取陷阱参数, 并依据纳米电介质交互区模型^[10,11], 结合聚丙烯/氧化铝纳米电介质的显微结构, 对其陷阱参数进行分析. 最后, 根据聚合物电介质电导机制^[25,26]和空间电荷击穿理论^[27], 通过陷阱参数对聚丙烯/氧化铝纳米电介质电导和直流击穿特性机理进行探讨.

2 实验

2.1 材料选择

颗粒状(直径约为3 mm)的聚丙烯树脂由北欧化工生产, 型号为HC312BF, 熔融指数为

3.2 g/10 min, 等规度为96%. 经过γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH570)表面修饰的纳米氧化铝由德科岛金生产, 纯度≥99.99%.

2.2 试样制备

首先, 采用密炼机(PolyLab QC)通过熔融共混法制备聚丙烯/氧化铝纳米电介质, 纳米氧化铝的含量分别为0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%. 混炼温度为175 °C, 混炼时间为10 min, 转速为40 r/min. 在防止材料老化的前提下, 使纳米粒子尽可能均匀地分散在聚丙烯基体中. 为了进行性能对比, 纯的聚丙烯也通过同样的混炼工艺制备.

然后, 通过热压法制备了厚度约为100 μm的试样. 无压力下预热, 预热时间15 min, 在压强10 MPa下热压, 热压温度240 °C, 热压时间10 min, 之后经过水冷在无外施压力的情况下将温度降至22 °C.

2.3 高倍扫描电子显微镜

试样经过淬断后, 采用高倍扫描电子显微镜(SU6600)观察其断面结构, 用于分析纳米氧化铝在聚丙烯电介质中的分散情况.

2.4 等温表面电位衰减实验

图1给出了等温表面电位衰减实验装置示意图. 如图1所示, 等温表面电位衰减实验可分为充电过程和测试过程. 以负极性电压为例, 对于充电过程, 在充电电压的作用下, 针型电极逸出的高能电子会与空气中的中性分子发生碰撞, 从而产生新的电子和正离子, 新产生的电子可与中性分子结合产生负离子, 在负极性电压的作用下, 负离子会加速运动直至沉积在试样表面, 其中, 栅极电压主要起均压作用. 对于测试过程, 表面沉积的负离子通过交换过程使得电子进入试样表面, 这部分电子在自建电场的作用下, 向接地电极方向迁移, 进而改变了试样的表面电位. 本文中充电电压为-13 kV, 栅极电压为-3 kV, 充电时间为3 min, 待试样充电过程完成后, 迅速将试样移至表面电位探测器的下方, 开始测试并记录数据, 测试时间为150 min, 采样频率为1 Hz, 测试温度为33 °C, 湿度为49% RH.

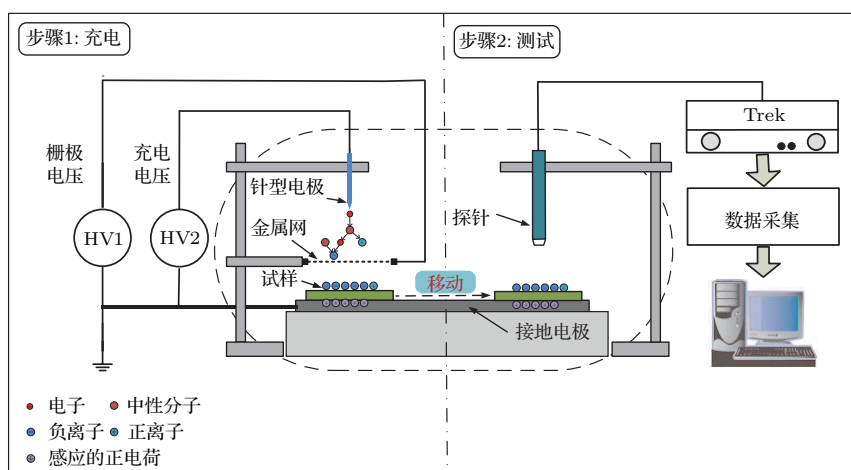


图1 (网刊彩色) 等温表面电位衰减实验装置示意图

Fig. 1. (color online) Schematic diagram of the experimental setup for isothermal surface potential decay.

2.5 体电阻率实验

体电阻率测试系统(6517 Hi-R test)由KEITH LEY公司生产. 电极形状为圆柱形, 直径为50 mm, 测试电压为1 kV, 测试次数为11次, 有效次数为8次, 8次实验结果最大误差小于20%时视为有效数据并保存. 测试温度为33 °C, 湿度为55% RH.

2.6 直流击穿场强实验

直流击穿场强的测试系统采用直径为25 mm的球球电极, 将其置于变压器油中以防止在击穿实验过程中发生沿面闪络现象. 测试温度为33 °C, 升压速率为2 kV/s.

3 实验结果

3.1 高倍扫描电子显微镜观测结果

图2给出了不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质断面的高倍扫描电子显微结构. 试样断面的显微结构表明, 纳米粒子均能较为均匀地分散于聚丙烯基体中, 随着纳米粒子浓度的增加, 纳米粒子表面间距将不断减小. 根据Nano Measurer的分析结果, 纳米粒子粒径集中在40—60 nm之间, 且当纳米氧化铝的含量为1.0 wt%时, 纳米粒子表面间距主要集中在110—130 nm之间, 当纳米氧化铝的含量为2.0 wt%时, 纳米粒子表面间距主要集中在80—100 nm之间. 由于图片中纳米粒子可能

不在一个平面, 因此, 纳米粒子实际间距应大于标称值.

3.2 等温表面电位衰减测试结果

图3给出了不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的等温表面电位衰减测试结果, 为便于分析, 图中使用表面电位的绝对值.

根据等温表面电位衰减模型^[24], 聚合物电介质的陷阱能级和密度可分别表示为

$$E_t = kT \ln(vt), \quad (2)$$

$$N(E_t) = \frac{d\varphi_s}{dt} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r t}{eL f_0(E_t)}, \quad (3)$$

其中, E_t 为陷阱能级, k 为玻尔兹曼常数, T 为卡尔文温度, t 为时间, $N(E_t)$ 为陷阱密度, φ_s 为试样的表面电位, e 为基本电荷量, L 为试样的厚度; $f_0(E_t)$ 为等效的费米能级, 本文取 $f_0(E_t) = 0.5$; v 为载流子试图逃逸频率, $v = (kT)^3 / dh^3 v^2$ ^[26], 其中, d 为陷阱电荷跃迁方向的数量, 本文取 $d = 6$, h 为普朗克常数, v 为陷阱电荷的振动频率, 本文取 $v = 10^{12}$ Hz.

结合(2)式和(3)式, 便可根据等温表面电位衰减的实验结果提取陷阱参数, 结果如图4所示, 可以看出, 纳米氧化铝掺杂引入了深陷阱, 当纳米氧化铝含量为0.5 wt%时, 聚丙烯纳米电介质的深陷阱能级和密度达到最大值, 但是随着纳米氧化铝的含量进一步增加, 深陷阱的能级和密度则会出现不同程度的下降.

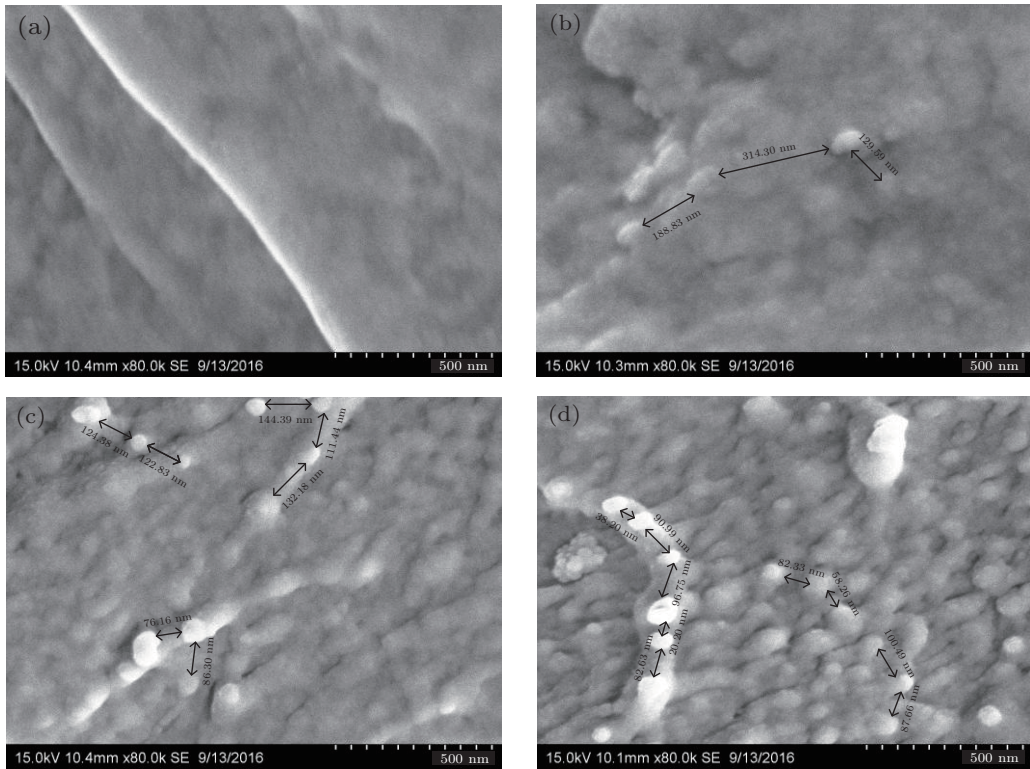


图2 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质断面的高倍扫描电子显微结构 (a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 2.0 wt%

Fig. 2. High power scanning electron microscopic structure of the section of PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents: (a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 2.0 wt%.

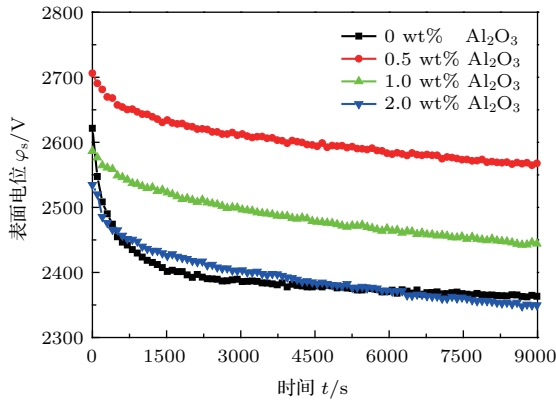


图3 (网刊彩色) 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质等温表面电位衰减实验结果

Fig. 3. (color online) Experimental results of isothermal surface potential decay for PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

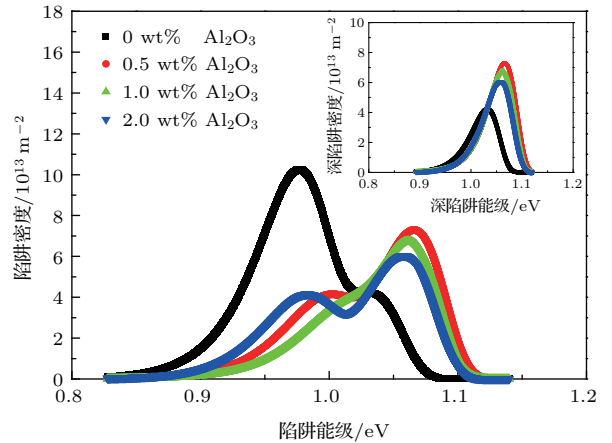


图4 (网刊彩色) 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的陷阱参数

Fig. 4. (color online) Trap parameters of PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

3.3 体电阻率测试结果

图5给出了不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的体电阻率测试结果. 从图5可以看

出, 随着纳米粒子含量的增加, 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的体电阻率基本呈现先升高后降低的趋势, 其中, 纳米氧化铝含量为0.5 wt% 时, 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的体电阻率达到最大值.

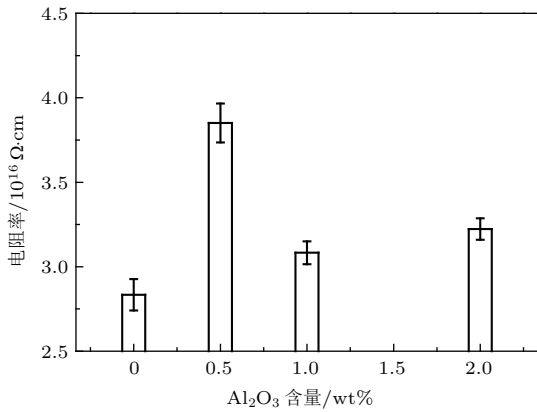


图5 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的体电阻率
Fig. 5. Bulk resistivity of PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

3.4 直流击穿场强测试结果

图6给出了不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的直流击穿场强的两参数威布尔分布图。

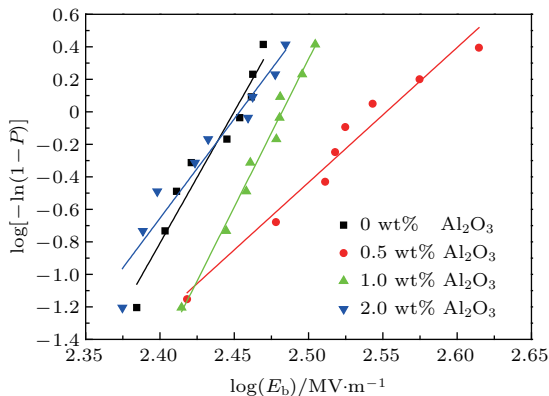


图6 (网刊彩色) 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质击穿场强的两参数威布尔分布
Fig. 6. (color online) Two-parameter Weibull-distribution plot of breakdown strength for PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

两参数的威布尔分布可表示为

$$P_i = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E_{bi}}{\alpha} \right)^\beta \right],$$

$$P_i = \frac{i - 0.44}{n + 0.25}, \quad (4)$$

其中, i 为击穿场强从小到大的排序 ($i = 1, 2, \dots, n$), n 为同一试样击穿场强的测试次数, P_i 是编号为 i 的击穿场强累积概率, E_{bi} 是编号为 i 的击穿场强, α 为累积概率为 63.2% 所对应的特征击穿场强, β 为形状分布参数. 经过线性拟合后, 可得到不同纳米粒子含量的特征击穿场强 α 和形状分

布参数 β , 如图7所示. 从图7可看出, 随着纳米氧化铝含量的增加, 直流击穿场强先升高后降低, 当纳米氧化铝含量为 0.5 wt% 时, 直流击穿场强出现最大值, 相比于未掺杂时直流击穿场强可提高 27% 左右.

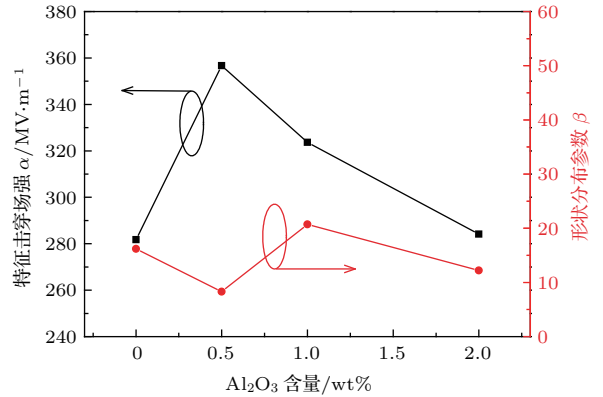


图7 (网刊彩色) 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质特征击穿场强和形状分布参数
Fig. 7. (color online) Characteristic breakdown strength and shape factor of PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

4 讨论

4.1 微观结构和陷阱参数的关系

聚丙烯/氧化铝纳米电介质的浅陷阱和深陷阱中心参数如表1所列. 从表1可以看出, 纳米氧化铝掺杂增加了聚丙烯电介质的深陷阱能级和密度, 同时降低了其浅陷阱能级和密度. 当纳米氧化铝的含量为 0.5 wt% 时, 聚丙烯纳米电介质的深陷阱能级和密度达到了最大值. 但是, 随着纳米氧化铝含量的进一步增加, 深陷阱的能级和密度出现不同程度的降低.

根据纳米电介质交互区模型^[10-13], 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的深陷阱可认为是由交互区提供的, 而浅陷阱变少可能是因为交互区改变了聚丙烯电介质的分子链移动性、分子链构象及结晶度等. 为了探讨聚丙烯/氧化铝纳米电介质在高掺杂量下深陷阱能级和密度下降的原因, 有必要对纳米电介质的交互区厚度和纳米粒子表面间距进行定量分析. 对于纳米电介质交互区厚度, 不同模型交互区的厚度是不同的, 其中, Lewis 的双电层模型^[10]认为纳米电介质交互区为古伊-查普曼扩散层 (Gouy-Chapman diffuse double layer), 厚度约为 100 nm, 而 Tanaka 的多核模型^[11]认为纳米电

表1 不同纳米粒子含量的聚丙烯/氧化铝纳米电介质的浅陷阱和深陷阱中心参数

Table 1. The center parameters of shallow and deep traps for PP/Al₂O₃ nanodielectrics with different nano-particle contents.

试样	浅陷阱中心密度 /10 ¹³ m ⁻²	浅陷阱中心能级 /eV	深陷阱中心密度 /10 ¹³ m ⁻²	深陷阱中心能级 /eV
0 wt% Al ₂ O ₃	9.02	0.97	4.16	1.03
0.5 wt% Al ₂ O ₃	2.82	0.99	7.27	1.07
1.0 wt% Al ₂ O ₃	1.72	0.10	6.70	1.06
2.0 wt% Al ₂ O ₃	3.27	0.98	5.97	1.06

介质交互区包括紧致层 (bond layer) 和松散层 (loose layer), 厚度分别为 10 nm 和 30 nm 左右. 对于纳米粒子表面间距, 考虑球状的纳米粒子按简单立方结构均匀地分散于聚合物电介质中, 则纳米粒子表面间距 D 可表示为^[11]

$$D = \left\langle \left\{ \frac{\pi \rho_n}{6 \rho_m} \frac{100}{\text{wt}\%} \left[1 - \frac{\text{wt}\%}{100} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_m} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{3}} - 1 \right\rangle d, \quad (5)$$

其中, ρ_n 和 ρ_m 分别为纳米粒子和聚合物电介质的质量密度, d 为纳米粒子的粒径.

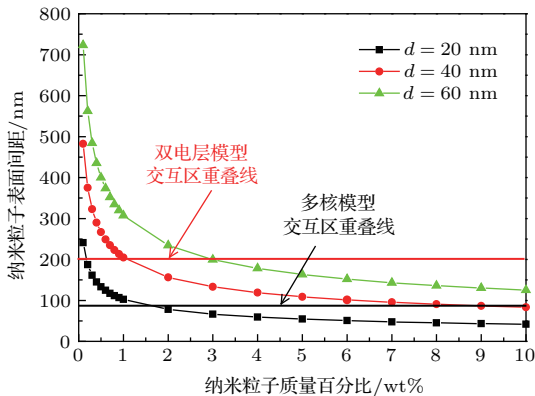


图8 (网刊彩色) 纳米粒子表面间距和纳米粒子含量的关系

Fig. 8. (color online) The relationship between inter-particle distance and particle loading.

对于聚丙烯/氧化铝纳米电介质, $\rho_n/\rho_m \approx 4.24$, 根据 (5) 式可得纳米氧化铝掺杂量和纳米粒子表面间距的关系, 如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 当纳米粒子的粒径分别为 20, 40 及 60 nm 时, 古伊-查普曼扩散层分别在纳米氧化铝含量约为 0.2 wt%, 1 wt% 及 3 wt% 时开始发生重叠, 而松散层分别在纳米氧化铝含量约为 1.5 wt%, 10 wt% 及大于 10 wt% (约为 40 wt%) 时开始发生重叠. 结合高倍扫描电子显微镜的实验结果, 纳米粒子粒

径集中于 40—60 nm 之间, 当纳米氧化铝含量为 1 wt% 时, 纳米粒子表面间距集中于 (实际应大于) 110—130 nm. 这一结果与纳米粒子粒径为 40 nm 时计算得到的纳米粒子表面间距 (204 nm) 基本一致, 因此可认为实际纳米粒径约为 40 nm. 在此粒径下, 双电层模型交互区开始发生重叠的纳米掺杂量约为 1 wt%, 与深陷阱能级和密度开始降低的纳米掺杂量一致, 而多核模型交互区开始发生重叠的纳米掺杂量约为 10%, 故认为聚丙烯/氧化铝电介质深陷阱能级和密度在较高纳米掺杂量 (约 1 wt%) 开始降低是由于双电层模型交互区 (古伊-查普曼扩散层) 重叠所致.

4.2 陷阱参数和体电阻率及直流击穿场强的关系

深陷阱能级和密度对体电阻率及直流击穿场强的影响如图 9 所示, 可以看出体电阻率和直流击穿场强基本随着深陷阱能级和密度的增加而增加.

聚丙烯/氧化铝纳米电介质的电荷输运特性取决于载流子的注入和传导过程. 载流子的注入机制包括肖特基 (Schottky) 注入和富勒-诺德海姆 (Fowler-Nordheim) 注入^[25,26], 由于聚丙烯电介质是典型的半结晶聚合物, 其局域态存在大量陷阱能级, 注入的载流子以费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计在这些能级上进行分布, 并通过跳跃电导、普尔-弗兰克尔电导、空间电荷限制电流及隧道电流等方式在电介质内部传导. 对于聚丙烯电介质, 一般认为载流子传导方式以跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导为主^[28-30]. 图 10 给出了聚丙烯/氧化铝纳米电介质载流子 (以电子为例) 传导示意图. 如图 10 所示, 在外施电场作用下, 对于中性陷阱, 电子沿着电场反方向迁移所需势垒将降低 $\Delta\phi_h$, 而沿着电场

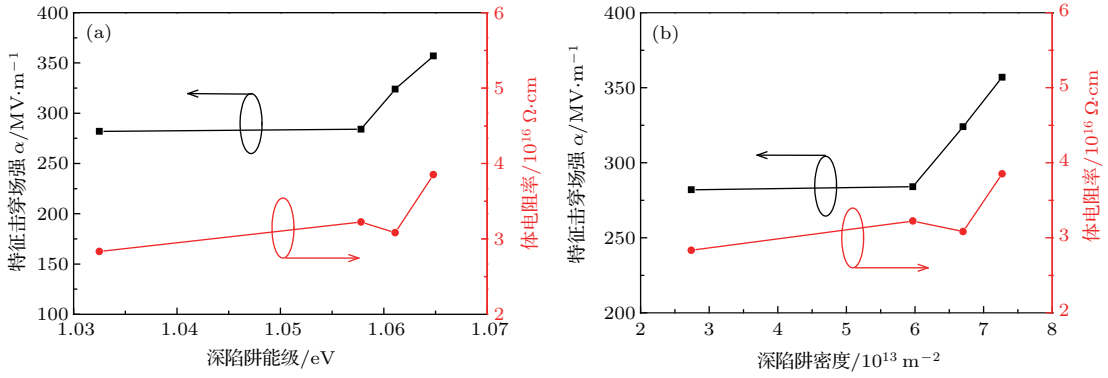


图9 (网刊彩色) (a) 深陷阱能级和 (b) 密度对体电阻率和直流击穿场强的影响

Fig. 9. (color online) The influences of (a) the energy and (b) the density of deep traps on the bulk resistivity and dc breakdown strength.

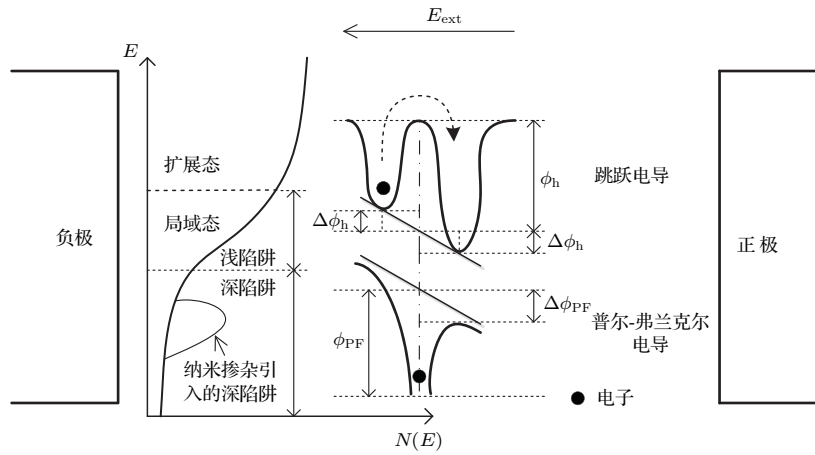


图10 聚丙烯/氧化铝纳米电介质电子传导示意图, 其中, E 为能级; $N(E)$ 为能级密度; E_{ext} 为外施电场; ϕ_h, ϕ_{PF} 为无电场作用下跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导中电子陷阱能级; $\Delta\phi_h, \Delta\phi_{PF}$ 为电场作用下跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导中电子脱陷能级减少量

Fig. 10. Schematic of electron transport in PP/Al₂O₃ nanodielectrics. E is energy level, $N(E)$ is energy density, E_{ext} is an external electric field, ϕ_h and ϕ_{PF} are the energy of electron trap without the external electric field in hopping conduction and Poole-Frenkel conduction, respectively, $\Delta\phi_h$ and $\Delta\phi_{PF}$ are the energy of electron detrapping in the presence of the external electric field in hopping conduction and Poole-Frenkel conduction, respectively.

方向迁移所需势垒将上升 $\Delta\phi_h$, 进而产生跳跃电导; 对于库仑陷阱, 电介质导带的能级发生倾斜, 脱陷势垒降低 $\Delta\phi_{PF}$, 因而电子更容易被激发到导带, 从而形成普尔-弗兰克尔电导. 具体地, 在电场作用下跳跃电导和普尔-弗兰克尔电导中电子等效脱陷能级 ϕ_{eff} 可分别表示为

$$\phi_{eff} = \begin{cases} \phi_h - \frac{1}{2}eE_{ext}\lambda & (\text{跳跃电导}), \\ \phi_{PF} - \sqrt{\frac{e^3 E_{ext}}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}} & (\text{普尔-弗兰克尔电导}), \end{cases} \quad (6)$$

其中, ϕ_h 和 ϕ_{PF} 分别为无电场作用下跳跃电导和普

尔-弗兰克尔电导中电子陷阱能级, E_{ext} 为外施电场, λ 为电子的平均自由程. 根据 (6) 式可得, 电介质陷阱能级和载流子等效脱陷能级正相关. 因此, 当聚丙烯氧化铝纳米电介质深陷阱能级增加, 更多的同极性电荷由于等效脱陷能级的升高而将被限制到电介质表面. 这些同极性电荷产生的电场 (与外施电场方向相反) 会减小载流子注入等效电场, 进而降低载流子的注入量. 同样, 深陷阱密度的增加, 也会使更多载流子限制在电介质表面, 并最终导致载流子的注入量降低. 因此, 聚丙烯电介质深陷阱能级和密度的增加, 可降低载流子的浓度, 进而提高其体电阻率. 空间电荷击穿理论认为 [24], 聚

合物电介质体内陷阱空间电荷导致内部电场发生严重畸变, 从而降低电介质的击穿场强. 由于聚丙烯电介质在室温条件 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下电场强度约为 10 MV/m 时便有载流子注入^[31], 考虑到本文中聚丙烯电介质的直流击穿场强约为 300 MV/m , 温度 $T = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可认为聚丙烯/氧化铝纳米电介质在击穿前会有大量载流子注入, 由于深陷阱能级和密度的增加, 更多的同极性电荷被限制在电介质表面, 导致载流子注入量降低, 从而减弱陷阱空间电荷引起的电场畸变, 提高聚丙烯电介质的直流击穿场强.

5 结 论

结合聚丙烯/氧化铝纳米电介质的显微结构、陷阱参数、体电阻率及直流击穿场强的测试结果, 从陷阱的角度出发, 探讨了深陷阱对聚丙烯/氧化铝纳米电介质直流击穿场强的作用机制, 主要结论如下.

1) 聚丙烯/氧化铝纳米电介质的深陷阱能级和密度随纳米粒子含量的增加基本呈现先升高后降低的趋势, 当纳米氧化铝含量为 $0.5\text{ wt}\%$ 时, 深陷阱能级和密度达到最大值. 结合聚丙烯/氧化铝纳米电介质的显微结构和陷阱参数, 认为深陷阱能级和密度的增加是由于纳米电介质交互区的作用, 而深陷阱能级和密度在较高掺杂量时开始降低可能是由于双电层模型交互区(古伊-查普曼扩散层)重叠所致.

2) 直流击穿场强随着纳米氧化铝含量的增加呈现出先升高后降低的趋势, 当纳米氧化铝含量为 $0.5\text{ wt}\%$ 时出现最大值, 其中, 直流击穿场强可提高 27% 左右. 结合聚丙烯/氧化铝纳米电介质陷阱参数, 认为深陷阱能级和密度的增加, 更多的同极性电荷会被限制在电介质表面, 降低载流子注入等效电场, 减少载流子的注入量, 进而减弱陷阱空间电荷引起的电场畸变, 并最终导致直流击穿场强提高.

参考文献

- [1] Rabuffi M, Picci G 2002 *IEEE Trans. Plas. Sci.* **30** 1939
- [2] Li H, Wang B W, Li Z W, Liu D, Lin F C, Dai L, Zhang Q, Chen Y H 2013 *Rev. Sci. Instrum.* **84** 104707
- [3] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334

- [4] Wang Q, Zhu L 2011 *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **49** 1421
- [5] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, Niu Y J, Bai Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [6] Kolesov S N 1980 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **15** 382
- [7] Gao L Y, Tu D M, Zhou S C, Zhang Z L 1990 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **25** 535
- [8] Yuan X P, Chung T C M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 062901
- [9] Tian F Q, Yang C, He L J, Han B, Wang Y, Lei Q Q 2011 *Trans. China Electrotech. Soc.* **26** 1 (in Chinese) [田付强, 杨春, 何丽娟, 韩柏, 王毅, 雷清泉 2011 电工技术学报 **26** 1]
- [10] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [11] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **12** 669
- [12] Raetzke S, Kindersberger J 2010 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **17** 607
- [13] Li S T, Yin G L, Bai S N, Li J Y 2011 *IEEE Trans. Electr. Insul.* **18** 1535
- [14] Wang F P, Xia Z F, Zhang X Q, Huang J F, Shen J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6061 (in Chinese) [王飞鹏, 夏钟福, 张晓青, 黄金峰, 沈军 2007 物理学报 **56** 6061]
- [15] Chen G J, Rao C P, Xiao H M, Huang H, Zhao Y H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 237702 (in Chinese) [陈钢进, 饶成平, 肖慧明, 黄华, 赵延海 2015 物理学报 **64** 237702]
- [16] Gao J G, Hu H T, Zheng J, Yu L, Zhang X H 2010 *Insul. Mater.* **43** 47 (in Chinese) [高俊国, 胡海涛, 郑杰, 俞利, 张晓虹 2010 绝缘材料 **43** 47]
- [17] Chi X H, Gao J G, Zheng J, Zhang X H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 177701 (in Chinese) [迟晓红, 高俊国, 郑杰, 张晓虹 2014 物理学报 **63** 177701]
- [18] Takala M, Ranta H, Nevalainen P, Pakonen P, Pelto J, Karttunen M, Virtanen S, Koivu V, Pettersson M, Sonerud B, Kannus K 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 1259
- [19] Virtanen S, Ranta H, Ahonen S, Karttunen M, Pelto J, Kannus K, Pettersson M 2014 *J. Appl. Polymer Sci.* **131** 39504
- [20] Rytöluoto I, Lahti K, Karttunen M, Koponen M, Virtanen S, Pettersson M 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 2196
- [21] Li S T, Min D M, Wang W W, Chen G 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2777
- [22] Kozako M, Yamano S, Kido R, Ohki Y, Kohtoh M, Okabe S, Tanaka T 2005 *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials Kitakyushu, Japan, June 5–9, 2005* p231
- [23] Wang W W 2015 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [王威望 2015 博士学位论文 (西安: 西安交通大学)]
- [24] Li J Y, Zhou F S, Min D M, Li S T, Xia R 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 1723
- [25] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (San Diego, California: Elsevier) pp327–514
- [26] Dissado L A, Fothergill J C 1992 *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers* (London: The Institution of Engineering and Technology) pp217–237

- [27] Matsui K, Tanaka Y, Takada T, Fukao T 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 406
- [28] Ho J, Jow T R 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 990
- [29] Ikezaki K, Kaneko T, Sakakibara T 1981 *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** 609
- [30] Li H, Li Z W, Xu Z J, Lin F C, Wang B W, Li H Y, Zhang Q, Wang W J, Huang X 2014 *IEEE Trans. Plasm. Sci.* **42** 3585
- [31] Liu C D, Zheng F H, An Z L, Zhang Y W 2013 *J. Hubei Univ. (Nat. Sci.)* **35** 320 (in Chinese) [刘川东, 郑飞虎, 安振连, 张冶文 2013 湖北大学学报 (自然科学版) **35** 320]

Trap distribution and direct current breakdown characteristics in polypropylene/ Al_2O_3 nanodielectrics*

Ma Chao¹⁾ Min Dao-Min^{1)†} Li Sheng-Tao¹⁾ Zheng Xu¹⁾ Li Xi-Yu²⁾
Min Chao²⁾ Zhan Hai-Xia³⁾

1) (State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Technical Research Center, Xi'an Electric Research Institute Co. LTD., Xi'an 710077, China)

3) (Research and development Department, Xi'an XD Power Capacitor Co. LTD., Xi'an 710082, China)

(Received 30 November 2016; revised manuscript received 10 December 2016)

Abstract

Polypropylene (PP) is widely used as capacitor films due to its better dielectric, mechanical, and thermal performance. In order to reduce the cost and size of capacitor, high energy density for PP dielectric is pursued. Since energy density is in quadratic proportion to direct current (dc) breakdown strength for linear dielectric, the enhancement of dc breakdown strength for PP dielectric is a primary choice to improve the energy density. Considering that the incorporation of nano- Al_2O_3 is an effective method to improve the dc breakdown strength for polymer, it is required to study the dc breakdown strength of PP/ Al_2O_3 nanodielectric.

In order to explore the breakdown mechanism, PP/ Al_2O_3 nanodielectrics with different nano-particle contents are prepared by melt blending, and the samples are prepared by hot pressing. Their microstructures are observed by scanning electron microscopic. Isothermal surface potential decay, bulk resistivity, and dc breakdown strength of the samples are also measured. The experimental results show that the energy and density of deep traps, bulk resistivity, and dc breakdown strength first increase and then decrease with the increase in nano- Al_2O_3 content. The maximum values are obtained at a filler content value of 0.5 wt%, where dc breakdown strength can be increased by about 27%. Based on interface model, the relation between microstructure and trap is investigated. In view of space charge breakdown theory, the mechanism of dc breakdown for PP/ Al_2O_3 nanodielectric is explored by trap parameters. It is indicated that the interface can provide more deep traps in PP/ Al_2O_3 nanodielectric, while the decrease in the energy and density of deep traps can be attributed to the overlap of interfaces in electrical double layer. The increase in the energy and density of deep traps makes more carriers trapped near the injecting contact, thus reducing the effective field for carrier injection due to the internal field generated by the trapped carriers. The reduction of carrier injection can moderate the distortion of field in PP dielectric, consequently, resulting in enhancing the dc breakdown strength.

Keywords: polypropylene, nanodielectric, direct current breakdown strength, trap

PACS: 77.84.Jd, 81.07.Pr, 77.22.Jp, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.66.067701

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB251003), the Open Fund Project of State Key Laboratory of Power System of Tsinghua University, China (Grant No. SKLD16KZ04), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M552449), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. xjj2014022), and the Program for New Teacher of Xi'an Jiaotong University, China (Grant No. DWSQc130000008).

† Corresponding author. E-mail: forrestmin@xjtu.edu.cn