

线性低密度聚乙烯中空间电荷陷阱的能量分布 与空间分布的关系*

杨 强 安振连† 郑飞虎 张治文

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2007 年 9 月 7 日收到, 2007 年 11 月 20 日收到修改稿)

使用激光感应压力波法和热刺激放电技术, 系统地研究了直流高压作用下线性低密度聚乙烯(LLDPE) 半导电性电极试样中空间电荷的形成和演变及电荷陷阱分布和退化过程. 在直流高压作用下试样中空间电荷的分布明显地表现为两电极同极性电荷快速对称注入的特征, 半导电性电极与 LLDPE 的界面近乎呈现欧姆接触特征. LLDPE 中的电荷陷阱分布表现出体内为浅陷阱、表层为深陷阱的特征. 半导电性电极与 LLDPE 薄片间的压合条件或电极材料对 LLDPE 表层的掺杂显著地影响表层陷阱的能量分布, 导致表层中较深陷阱的深度和密度减小、较浅陷阱的密度增大. 在整个短路退化过程中, 试样中正、负电荷的中心分别向距它们较近的电极迁移, 而在开路退极后期则表现为与短路时不同的行为、被表层深陷阱再俘获的电荷脱阱后向背电极迁移.

关键词: 线性低密度聚乙烯, 空间电荷, 陷阱分布, 热刺激放电

PACC: 7755, 7220J, 7360R, 7730

1. 引 言

与交流输电相比, 直流高压输电具有易于电网间的互联、较低的电能损耗及改善的电网稳定性等优点. 因此, 自 20 世纪 50 年代起直流高压输电已成为高压输电中的重要课题, 驱使着许多科技工作者从事相关方面的研究. 然而, 使用聚合物绝缘的直流高压输电面临的最为突出的问题之一是聚合物绝缘介质中空间电荷的积累问题. 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, 并导致热电子产生率和异性电荷间的辐射性复合增加, 从而引起聚合物绝缘介质的降解发生、加速其老化^[1-3]. 加上极性反转时可能引起的击穿, 使绝缘介质的击穿电压甚至下降 10% 以上. 在过去的 20 多年里, 随着空间电荷“描绘”技术的发展, 人们能够利用非破坏性的电荷分布测量方法(如压力波法(PWP)和电声脉冲法(PEA)等)在空间上和时间上直观地考察绝缘介质中空间电荷的分布和动态行为^[4-6]. 尽管绝缘介质中空间电荷的问题是电绝缘领域多年来讨论最多的课题之一, 但有关电介质中

电荷陷阱分布的信息却很少^[7,8]. 实际上, 早在 20 世纪 70 年代人们就已开始利用热刺激放电(TSD)方法研究绝缘介质中的电荷行为^[9-11], TSD 作为一种研究电介质中电荷行为的快速有效方法, 不仅能得到电介质的退极化信息, 还能直接得出介质中电荷陷阱的能量分布信息.

本文结合激光感应压力波(LIPP)和 TSD 技术, 在直观地考察直流高压作用下线性低密度聚乙烯(LLDPE)中空间电荷分布和演变的同时, 研究电荷陷阱的能量分布和体分布特征, 以期通过对电介质电荷陷阱的研究来认知空间电荷形成的机理, 并为旨在抑制空间电荷的电介质材料的改性研究从电荷陷阱的角度提供依据.

2. 试样制备与实验方法

本文所用试样为厚度约 0.8 mm 的 LLDPE 薄片, 并在其两面或单面上热压有厚度约为 0.4 mm 的掺碳黑的乙烯与乙酸乙烯共聚物半导电性电极(下文简称为半导电性电极, 相应的试样分别简称为双电极试样和单电极试样). 所用的 LLDPE 原料为美国

* 国家自然科学基金重点项目(批准号 50537040)和国家自然科学基金(批准号 50677043)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zan@mail.tongji.edu.cn

Exxon Mobil Chemical 公司的 LLDPE1004 颗粒树脂(密度 0.918 g/cm^3). LLDPE 薄片的制备过程是首先将原料颗粒放入 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 , 最后在保持压力下冷却至室温. 以类似过程制得的半导电电极薄片(热压温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$)与 LLDPE 薄片靠中板自重热压贴合(热压温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、热压时间为 10 min).

试样中的空间电荷测量采用 LIPP 方法. 测试系统由固体脉冲激光器(Continuum Surelite II-10, 波长 1064 nm 、脉冲长度 7 ns 、脉冲能量 500 mJ)、数字示波器(Tektronix 5052)和前置放大器(Miteq, 37 dB)等组成. 实验时所施加的直流高压为 -40 kV 、环境(或试样)温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

短路和开路 TSD 及电荷 TSD 技术被用于研究直流高压作用后试样中空间电荷的陷阱俘获特征及试样的热刺激退极化过程. 为了结合 LIPP 方法弄清电荷陷阱的体分布特征, 开路 TSD 还被用于未受直流高压作用的单电极电晕充电试样的研究. 短路和开路 TSD 电流的测量使用由升温速率约为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的线性升温炉(T 5042 EK, 德国 Heraeus 公司)、美国 Keithley 公司生产的 6514 多功能表和计算机(数据处理)所组成的系统完成, 过程中的 TSD 电流和相应的温度由计算机自动记录. 电荷 TSD 测量(升温速率也约为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)采用的是一种原位实时测量方法^[12]. 单电极试样的电晕充电在大气中、室温下采用栅控恒压充电的方法进行(栅压为 -2000 V).

3. 实验结果与讨论

3.1. 直流高压作用下 LLDPE 中的空间电荷

在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, -40 kV 的直流高压累计作用试样 4 h . 过程中试样内空间电荷的测量以适当的时间间隔进行. 为消除加压时电极上感应电荷对试样中空间电荷测量的影响, 得到电荷分布的准确、清晰信息. 在每次的加压测量完成后, 短暂地去除高压, 测得去高压时试样中的电荷分布后再迅速地恢复高压. 图 1(a)和(b)分别给出了直流高压累计作用不同时间(10 s , 10 min 和 4 h)时在有高压和去高压的状态下测得的试样中空间电荷的分布情形. 可见, 在直流高压作用的前 10 min 内, 试样中空间电荷快速积累, 在随后的高压作用时间里(如图 1 中 4 h 时的测量结果所示)电荷分布几乎不再变化. 考虑到压力

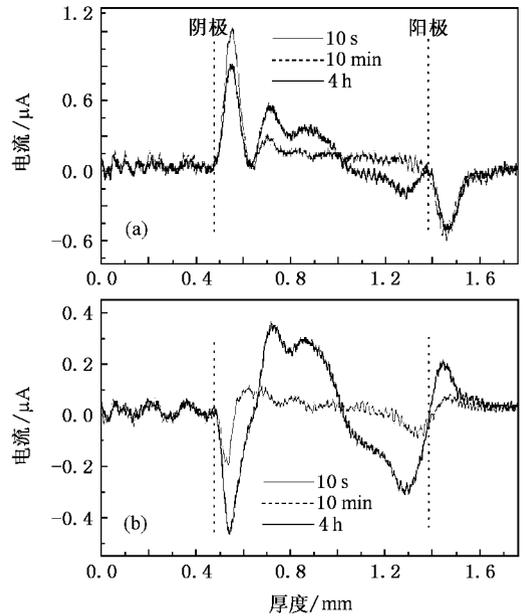


图1 直流高压作用试样中的空间电荷分布 (a)加高压时测量 (b)去高压时测量

波在试样中的衰减, 由图 1 的测量结果可见, 试样中的空间电荷关于其厚度中心几乎呈现对称分布. 这些对称分布的正负空间电荷显然主要起因于两电极的同极性电荷注入. 因为阴极和阳极为相同的半导电性材料, 所以这一结果表明半导电性电极和 LLDPE 的界面对电荷的注入近乎呈现非阻挡型、表现为欧姆接触特性. 另外, 由图 1(b)还可看到在两电极界面附近的介质表层中存在异极性电荷. 考虑到试样界面的上述特性, 这些异极性电荷不可能是从一电极注入的同极性电荷被另一电极界面“封锁”形成的. 另外, 由于电荷测量的空间分辨率, 它们也不可能是取向的偶极电荷(即使试样中存在取向的偶极电荷). 因此, 这些表层中的异极性电荷最应可能为介质中离子性、可分离的添加剂或杂质在强电场作用下的离子化和分离形成.

3.2. LLDPE 中的陷阱分布及热刺激退极化过程

TSD 技术是一种研究电介质中陷阱分布及电荷行为的快速有效方法. 当试样处于某一温度下, 与之相应深度陷阱中俘获的电荷将被激发脱阱, 并在其内电场的作用下运动, 从而在外电路中形成 TSD 电流(或引起悬空电极上感应电荷的变化). 因此, 对电介质 TSD 的综合研究能够得出电介质中的陷阱分布及热刺激退极化的信息.

图 2(a)和(b)分别是短路 TSD 电流与开路 TSD 电流或电荷 TSD 的测量示意图. 图中的试样为直流高压累计作用 4 h 后的样品,其电荷和内电场的分布模型是基于图 1(a)和(b)(4 h)所示的测量和分析结果得出的为 TSD 开始前试样中电荷和内电场的分布的初始情形. 其中的虚线表示试样中零电场面(zero field plane, ZFP)的位置(x_1, x_2). 图 2(a)中试样的上下电极分别为施加直流高压时的阳极和阴极,而图 2(b)中试样的背电极为施加直流高压时的阴极. 为执行开路 TSD 电流和电荷 TSD 研究,直流高压作用试样的阳极被揭去. 考虑到室温下试样中空间电荷的稳定性,揭去阳极后尽管试样背电极上的感应电荷将发生变化,但可认为试样中空间电荷的分布几乎未受影响. 在 TSD 过程中当电流由阳极(图 2(a))或悬空电极(图 2(b))流向电流表时,电流的示数为正.

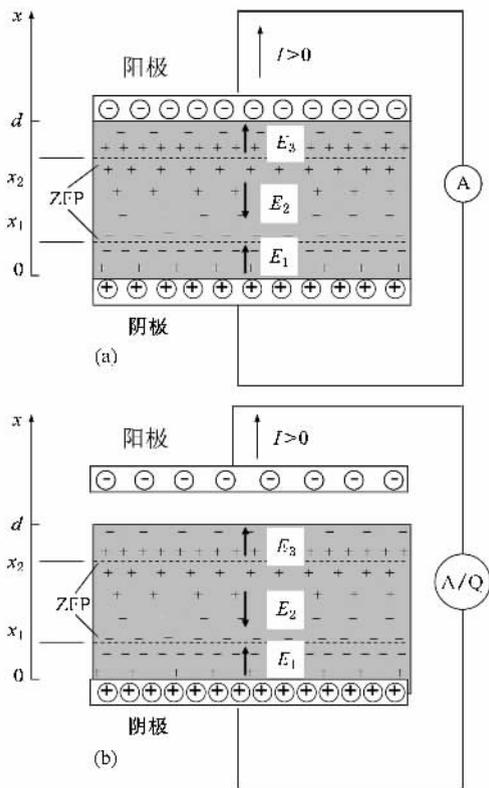


图 2 短路 TSD 电流(a)与开路 TSD 电流或电荷 TSD(b)测量示意图及直流高压作用后试样中电荷与电场的分布模型

图 3 中曲线 a, b 和 c 分别为直流高压作用试样的短路 TSD 电流、开路 TSD 电流和原位实时电荷 TSD 的测量结果. 由图 3 曲线 a 可见,在整个线性升温过程中试样的短路 TSD 电流始终为正,并在宽的

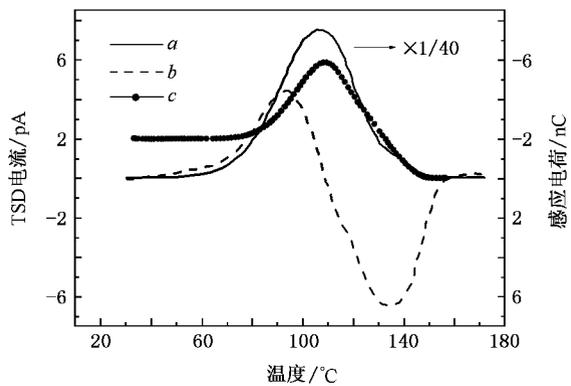


图 3 直流高压作用试样的短路(曲线 a)和开路(曲线 b) TSD 电流及原位实时电荷 TSD(曲线 c)悬空电极上的感应电荷的测量结果

温区范围内形成峰温约为 106.5 °C 的单峰电流谱. 这表明试样中存在具有宽的能量分布的电荷陷阱. 这一正向电流的形成可由图 2(a)所示的试样中空间电荷和内电场的初始分布模型与退极化理论得到解释. 因外电路中的短路 TSD 电流可由试样中零电场平面的运动描述^[13]:

$$I = - S q(x_1(t), t) \frac{dx_1(t)}{dt} = - S q(x_2(t), t) \frac{dx_2(t)}{dt}, \quad (1)$$

其中 $S, x_i(t), q(x_i(t), t)$ 分别为试样电极的有效面积、零电场平面的位置(TSD 过程中为时间的函数)和零电场平面处的空间电荷密度,所以短路 TSD 的这一正向放电电流宏观上是由于位于负、正电荷区中的两零电场面($x_1(t), x_2(t)$)在短路 TSD 过程向试样中心区的迁移引起. 零电场平面的迁移与过程中空间电荷分布的变化有关,而空间电荷分布的变化是由于电荷的脱阱、迁移、再俘获与复合等效应引起.

应该指出由于直流高压作用试样中空间电荷分布(如图 2 所示)的复杂性及在短路 TSD 的情形下空间电荷最终既可能与上电极感应电荷、也可能与下电极感应电荷复合,图 3 中曲线 a 的短路 TSD 结果难以确切地表明介质中电荷陷阱的能量(或相应温位)分布情形,如不能说明与温位 106.5 °C 相应深度的陷阱具有最大的状态密度. 而开路 TSD 结果却能给出试样中电荷脱阱或陷阱能量分布的较准确信息.

图 3 曲线 b 与曲线 a 不同,开路 TSD 电流谱在温位约为 93 和 132 °C 处分别呈现正负电流峰. 原位

实时电荷 TSD 的测量结果(图 3 曲线 *c*)进一步表明,在整个开路 TSD 过程中悬空电极上的感应电荷始终为负,且在开路 TSD 的正向电流期间(约 75—110 °C)悬空电极上感应电荷的大小从室温下的初始值持续增加,而开路 TSD 的负向电流期间(约 110—154 °C)其值逐渐减小为零.因此,在开路 TSD 过程中,试样中的正电荷中心应始终位于负电荷中心的上方(相对背电极,与图 2(b)的初始情形一致),且在过程前期(约 75—110 °C),正电荷中心和负电荷中心应分别相对背电极上升和下降,而在过程后期(约 110—154 °C),正电荷中心应相对背电极下降,正电荷最终应与背电极上的感应电荷完全复合.

电介质的表层和体内由于分子或原子的键合状态、化学组成(如表层的氧化)及杂质等的不同,往往引起介质表层和体内具有不同的陷阱能量分布^[14].为弄清 TSD 期间试样中电荷的微观运动过程,并最终获得电荷陷阱的分布特征,对未受直流高压作用的单电极试样和揭去双电极试样的一面电极后得到的表层可能受到半导体电极材料掺杂的单电极试样(下文简称为表层掺杂单电极试样)进行电晕充电和开路 TSD 研究.由于采用低栅压电晕充电,充电电荷应仅位于试样表层中,因此其开路 TSD 电流谱应反应试样表层陷阱的能量分布.图 4 中曲线 *a* 为单电极试样的开路 TSD 电流谱,在温位分别约为 155 和 117 °C 的强高温峰和弱低温峰表明纯净的 LLDPE 表层中存在高密度的深陷阱和低密度的浅陷阱.图 4 中曲线 *b*, *c* 和 *d* 分别为半导体电极与 LLDPE 薄片间不同热压时间的表层掺杂单电极试样的开路 TSD 电流谱.可见热压半导体电极对试样表层陷阱具有显著的影响.随着热压时间(6→10→15 min)或压合程度的增加,表层中深陷阱的深度(相应于电荷脱阱温度:150→145→140 °C)和密度(相应于高温峰强度)均减小,而表层中浅阱的密度显著地增大.这些变化显然起因于半导体电极对试样表层的掺杂.热压合过程中半导体电极材料对试样表层的掺杂可能通过两种途径,一是半导体电极中挥发性物质向试样表层的迁移,再者是半导体电极基质分子向试样表层的迁移(掺杂层厚度取决于电极基质分子的分子量分布)^[15].尽管关于掺杂引起表层中深陷阱减少或消失和浅陷阱增多的机理有待进一步地认识,但很可能是由于杂质分子与深陷阱点的键合或在深陷阱点附近的吸附,使深陷阱点转变为浅陷阱点

所致.

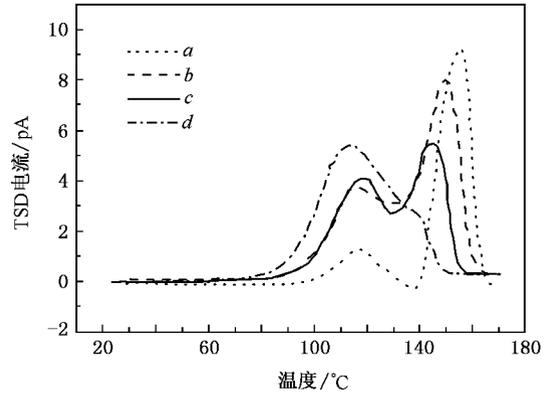


图 4 单电极试样(曲线 *a*)和具有不同热压电极时间(曲线 *b* 6 min,曲线 *c* 10 min,曲线 *d* 15 min)的表层掺杂单电极试样的开路 TSD 电流

为了清晰地比较,图 5 中再次给出了直流高压作用试样的短路和开路 TSD 电流谱(图 3 曲线 *a* 和曲线 *b*)及具有相同热压电极时间(10 min)的表层掺

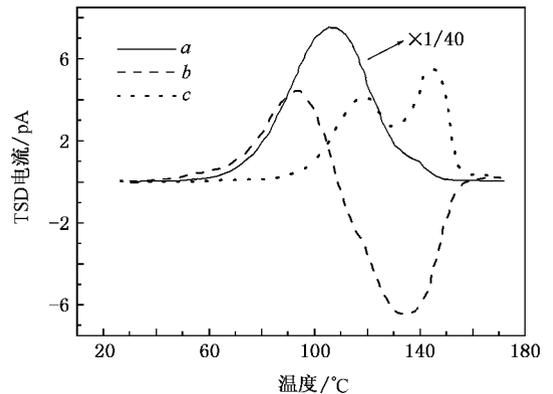


图 5 直流高压作用试样的短路(曲线 *a*)和开路(曲线 *b*)TSD 电流与表层污染单电极试样的开路 TSD 电流(曲线 *c*)的比较

杂单电极试样的开路 TSD 电流谱(图 4 曲线 *c*).可见直流高压作用试样的开路 TSD 电流谱中的负电流峰与表层掺杂的电晕充电单电极试样的开路 TSD 电流在温度范围上很好的一致,表明直流高压作用试样的这一负电流峰是由表层电荷脱阱所产生,而其正电流峰应是体内电荷脱阱产生.即试样表层陷阱较体内陷阱为深陷阱,而体内为浅陷阱.直流高压作用的试样在短路或开路 TSD 过程前期,体内的正负空间电荷首先脱阱,并在内电场作用下上部和下部的正负体内电荷分别向试样的上下表层迁移,在表层中它们部分地被其陷阱再俘获、部分地与表层中异号电荷复合.而中部的正负体内电荷相互接近、

复合.在 TSD 过程后期,表层中的再俘获电荷再次脱阱.对短路 TSD 这些再次脱阱的电荷将与近邻电极上的异号感应电荷复合,形成后期的短路电流.而对开路 TSD 试样上下表层中再次脱阱的正负电荷将在已改变方向的内场(指向背电极)作用下相向迁移,形成后期的开路电流,最终相互或与背电极上的感应电荷复合.

4. 结 论

LLDPE 半导电性电极试样在直流高压作用下呈现显著的两电极同极性电荷快速对称注入的特征,半

导电性电极与 LLDPE 的界面近乎呈现欧姆接触特征. LLDPE 中的电荷陷阱分布表现出体内为浅陷阱、表层为深陷阱的特征,这些深、浅陷阱的中心所对应的电荷脱阱温度分别约为 132 和 93 °C(TSD 的升温速率约为 3 °C/min).半导电性电极与 LLDPE 薄片间的热压条件或半导电性电极材料对表层的掺杂显著地改变表层陷阱的能量分布,导致表层中较深陷阱的深度和密度减小、较浅陷阱的密度增大.在整个短路退极化过程中,试样中正、负电荷的中心分别向距它们较近的电极迁移,而在开路退极后期则表现为与短路时不同的行为,被表层深陷阱再俘获的正电荷脱阱后向背电极迁移.

-
- [1] Zhang Y , Lewiner J , Alquie C , Hampton N 1996 *IEEE Trans. DEI* **3** 778
- [2] Dissado L A , Mazzanti G , Montanari G C 1997 *IEEE Trans. DEI* **4** 496
- [3] Sanche L 1997 *IEEE Trans. DEI* **4** 507
- [4] 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、张冶文、吴长顺、李吉晓、夏钟福 2003 物理学报 **52** 1137]
- [5] Mizutani T 1994 *IEEE Trans. DEI* **1** 923
- [6] Chen G , Fu M , Liu X Z , Zhong L S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 083713
- [7] Carmo Lanca M , Neagu E R , Neagu R M , Dias C J , Marat-Mendes J N , Das-Gupta D K 2004 *IEEE Trans. DEI* **11** 25
- [8] Kadashchuk A , Schmechel R , von Seggern H , Scherf U , Vakhnin A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 024101
- [9] Kao K J , Bamji S S , Perlman M M 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 8181
- [10] Mizutani T , Suzuoki Y , Hanai M , Ieda M 1982 *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** 1639
- [11] Lei Q Q , Fan Y , Wang X , Lin J Q , Xiong Y L 1997 *J. Mater. Sci. Technol.* **13** 223
- [12] An Z L , Tang M M , Xia Z F , Sheng X C , Zhang X Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 803 (in Chinese). [安振连、汤敏敏、夏钟福、盛晓晨、张晓青 2006 物理学报 **55** 803]
- [13] Monteith L K , Hauser J R 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 5355
- [14] Xia Z F 2001 *Electrets* (Beijing : Science Press) p201 , 205 (in Chinese). [夏钟福 2001 驻极体(北京:科学出版社)第 201 , 205 页]
- [15] Murakami Y , Mitsumoto S , Fukuma M , Hozumi N , Nagao M 2002 *Electr. Eng. Jpn.* **138** 19

The relationship between energy distribution and space distribution of charge traps in linear low density polyethylene^{*}

Yang Qiang An Zhen-Lian[†] Zheng Fei-Hu Zhang Ye-Wen
(*Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China*)
(Received 7 September 2007 ; revised manuscript received 20 November 2007)

Abstract

Space charge formation and evolution , charge trap distribution , and depolarization process in linear low density polyethylene (LLDPE) samples with semiconducting electrodes subjected to dc electric stress were systematically studied using the techniques of laser induced pressure pulse and thermally stimulated discharge. Space charge distribution and evolution in the samples showed obviously the characteristics of rapid and symmetrical injection of homo-charges from the two electrodes. The interface between the semiconducting electrode and LLDPE showed approximately ohmic contact properties. The charge trap distribution in LLDPE was characterized by shallow bulk traps and deep surface layer traps. Hot-pressing conditions between the semiconducting electrode and LLDPE or contamination of the surface layer of LLDPE by the semiconducting electrode material has a remarkable effect on energy distribution of the surface layer traps , resulting in depth and density decrease of the deeper traps and density increase of the shallower traps in the surface layer. During the whole short-circuit depolarization process , the centers of positive charges and negative charges in the sample shifted to their nearer electrodes , respectively , whereas behaviors different from the short-circuit depolarization were seen in the later stage of the open-circuit depolarization , that is , the positive charges captured in the deep surface layer traps were detrapped and shifted to the rearer electrode.

Keywords : linear low density polyethylene (LLDPE) , space charge , charge trap distribution , thermally stimulated discharge (TSD)

PACC : 7755 , 7220J , 7360R , 7730

^{*} Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50537040) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50677043).

[†] Corresponding author. E-mail : zan@mail.tongji.edu.cn