

聚乙烯薄膜中空间电荷短路放电复合率的发光法研究^{*}

肖 春¹⁾ 张冶文^{1)†} 林家齐²⁾ 郑飞虎¹⁾ 安振连¹⁾ 雷清泉²⁾

1) (同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

2) (哈尔滨理工大学, 哈尔滨 150080)

(2008 年 12 月 5 日收到 2009 年 2 月 2 日收到修改稿)

通过对在直流高压作用下低密度聚乙烯薄膜中注入的空间电荷的短路放电发光测量, 研究了聚乙烯薄膜中空间电荷的复合率. 通过短路放电光子数的测量及定量分析考察了电压极性、场强大小及加压时间对短路下电荷复合率的影响. 结果表明发光强度(复合率)随外加场强的变化明显, 而与加压时间的关系不显著. 但场强高于 80 MV/m 时发光强度(复合率)的增大速度变慢. 结合本实验结果及他人的相关数据, 得出了聚乙烯薄膜样品的发光效率约为 5.9×10^{-6} , 短路初始阶段的 0.2 s 内样品的电荷复合率约为 2.8%.

关键词: 空间电荷, 短路放电, 复合发光, 复合率

PACC: 7220J, 7755, 3250, 3480L

1. 引言

高分子聚合物作为广泛使用的绝缘材料在电力电气等领域占有重要的地位, 关于它们的抗击穿、抗老化等方面性能也一直是该领域的研究热点. 除了物理、化学和机械等因素破坏了聚合物的绝缘性能外, 空间电荷目前被认为是导致聚合物击穿破坏的主要因素, 被注入聚合物中的空间电荷产生电场畸变, 造成局部高场从而导致了介质击穿现象. 然而有一些实验现象, 不是仅用电场畸变就能得到完满解释的. 比如聚合物在外施电场作用时, 升高电场或保持电场恒定时没有击穿破坏发生, 降低电场时却发生击穿放电现象^[1]. 在运用很低剂量的电子束轰击绝缘体的实验表明, 破坏不是源于电子的轰击, 而是电荷的脱陷过程^[2,3]. 因此, 研究聚合物中电荷脱陷复合显得尤为必要. 直观定量的研究方法是测量聚合物在电荷脱陷过程中的空间电荷分布的变化^[4-6], 但是由于该测量手段在时间上的分辨率有限, 难以测量出短时间内的电荷分布变化. 间接的定量方法是借助于高时间分辨率的电致发光设备, 通

过测量电荷脱陷复合过程的发光强度推算出电荷变化量. 由此可见, 结合电荷分布测量和光子数测量可以较为准确地得到聚合物在放电时的电荷变化值. 本文选用聚合物中最常见且具有代表性的商品低密度聚乙烯薄膜作为样品, 通过自己测量得到的空间电荷复合发光的光子数, 并利用文献[7]中的相关数据, 计算出聚乙烯薄膜在短路初始阶段的电荷复合率. 通过对聚乙烯中空间电荷复合发光的研究, 不仅充实了有关聚乙烯中空间电荷行为的研究内容, 并且为其他聚合物中空间电荷研究的开展提供了有参考意义的信息.

2. 实验方案

实验是在 25℃ 左右的室温下进行, 装置图见图 1, 单刀双掷开关用于选择薄膜样品上电极连接高压电源还是接地. 前者是对样品进行加压, 后者是对样品的上下表面短路. 实验所用样品是杜邦公司 LDPE 薄膜, 厚度为 25 μm , 样品为 6 cm $\times$ 6 cm, 在上下表面用离子溅射法镀上直径 4 cm 厚度 30 nm 的金电极, 达到既导电又透光的效果. 采样周期为 200 ms 的光

^{*} 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)以及上海市科学技术委员会项目(批准号: 07DZ22302)资助的课题.

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

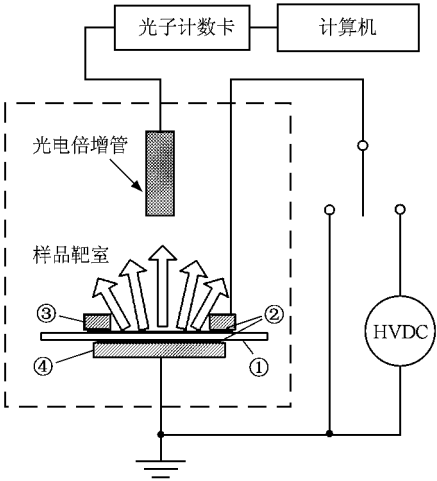


图1 短路复合发光测量方案图(①为半透明 LDPE 薄膜 (25 μm 厚) ;②为 Au 电极 (30 nm 厚) ;③为 Cu 电极 (直流高压) ; ④为 Cu 电极 (接地))

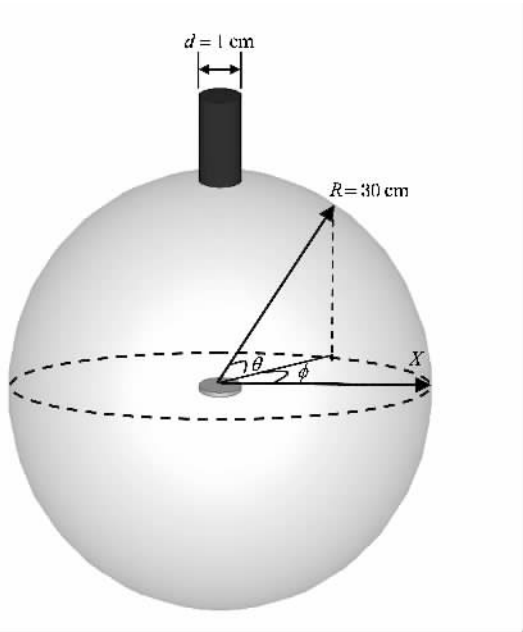


图2 光电倍增管位置及尺寸示意图

电倍增管置于样品正上方 30 cm,其感光探头的直径约 1 cm(见图 2)。这样在近似地认为光子全部从薄膜朝向光电倍增管这一面出来的前提下,测量到的光子数和实际样品发出的总光子数的关系可以用积分球的方法计算出二者的比例因子 k :

$$k = \frac{S}{S} \approx \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\pi/2 - \arcsin(r/R)}^{\pi/2} AR^2 \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi}{2 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} AR^2 \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi} = \frac{1}{720}, \tag{1}$$

其中 r 为光电倍增管入光口的半径, R 为样品中心到光电倍增管的最短距离, A 为可测量到的样品发光面积. θ, φ 分别是球面上积分的小区域的球坐标值.

薄膜样品上方紧贴环状接高压电源的铜电极,环的内径 3 cm ;下表面电极接触实心平面接地铜电极(见图 1). 正、负直流高压电源 (HVDC) 可提供 $\pm 10 \text{ kV}$ 以内电压. 先对样品加压一段时间使电荷注入样品,然后打开光电倍增管开始连续的光子计数,再迅速将开关掷向短路样品那一档,继续测量一分钟结束后结束数据采集,这样连接光电倍增管的计算机便记录下了短路过程样品发出的光子数的时间谱. 本文所用的样品均只用于加压和短路一次,不重复使用,所给数据为同一条件下几个样品数据的平均值.

3. 实验结果

图 3 给出的是短路过程中光子数-时间谱,短路前样品被施以 -2 kV 高压(场强 80 MV/m) 30 min. 图中横坐标为时间 纵坐标数值代表经球积分换算后的每 200 ms 内样品释放的总光子数. 从图中可以看出,短路前和短路一段时间后的光子数平均背景噪声约为 5,短路瞬间的光子数为 28,本文所给出的光子数均已扣除背景值. 短路后,光子数很快恢复到短路前的水平,也就是说短路发光过程持续的时间很短,这也与 Augé 等人测得的结果基本一致的(见文献[7] 中图 5 与文献[8] 中的图 3),可见复合过程的能量主要集中在前 200 ms 内释放,本文在第四节对它将有更详细的讨论.

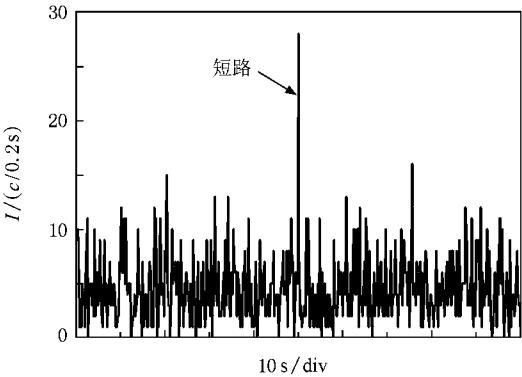


图3 每隔 0.2 s 测得的光子数

图 4 是样品分别施以不同极性和大小的场强加压 30 min 后短路测得的经球积分换算后的短路放

电瞬间光子数.可以看出,相同大小的场强下正、负直流高压导致的短路发光值十分相近,这符合平板间电场的对称性以及薄膜样品本身的对称性.光子数随加压场强增大而增大,但在场强高于 80 MV/m 时光子数增加得越来越慢,曲线趋于平缓.同时,实验发现当短路前的注入场强低于 10 MV/m 时,基本测量不到区别于背景的光强信号.

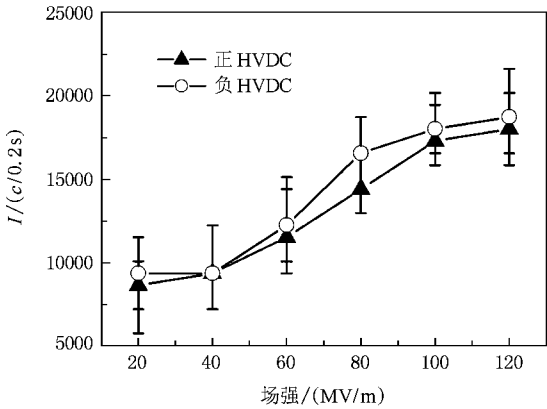


图 4 不同场强注入 30 min 后的光子数

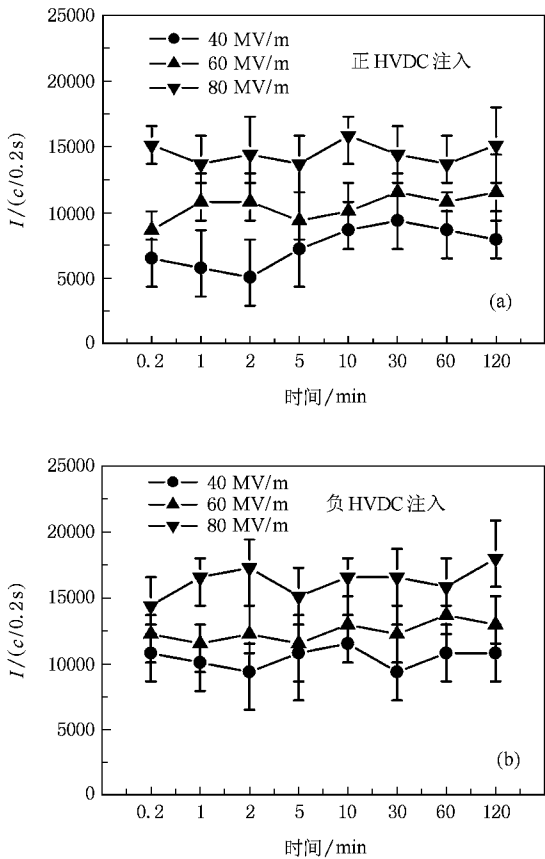


图 5 不同加压时间后短路发光量 (a)正高压注入;(b)负高压注入

图 5(a)和(b)是样品分别在 40 MV/m,60 MV/m 和 80 MV/m 的场强下加压不同时间后的经球积分换算后的短路放电发光的光子数.从图中可以看出无论施加正高压还是负高压,样品随加压时间的长短对短路复合发光的光子数影响不大,光子数随外加场强的增大而增大.

4. 数据分析与处理

4.1. 电荷复合发光模型的讨论

根据聚乙烯等聚合物中空间电荷的大量测量数据可知,当外加场强达到某一阈值(通常为 10—20 MV/m)时便开始有空间电荷注入现象,且此后电荷注入量随外加场强的增加而增加^[9],这与本文实验中注入场强低于 10 MV/m 时几乎观察不到短路复合发光现象相一致.注入电荷量的增加使得样品在短路过程中参与复合的电荷量也相应增加,致使复合发光量增加.但是由于注入的电荷会向远端电极迁移,并且在迁移过程中也会和反向迁移的异号电荷相中和(见图 6),加之样品薄膜厚度很小,所以电荷不易大量聚集,因此在场强增大到一定程度时参与复合的电荷量增长的速度变慢,释放的光子数也增加缓慢,与图 4 中的结果一致.

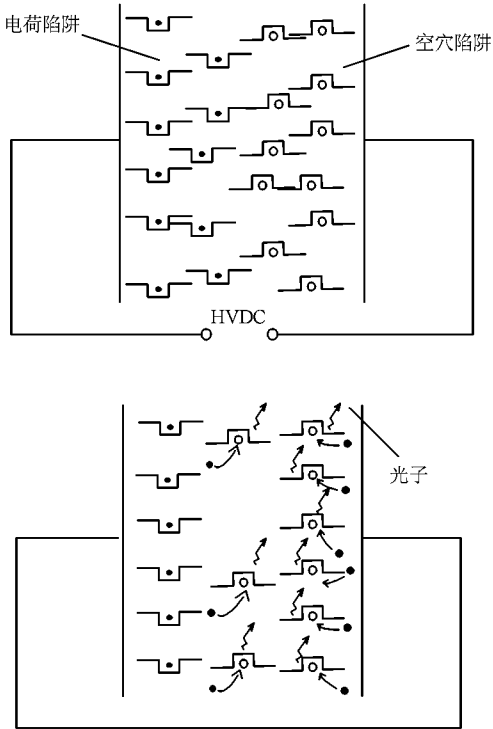


图 6 样品中空间电荷的复合模型

电荷在聚乙烯中的迁移速率很快,有文献报道室温下载流子穿过 $12\ \mu\text{m}$ 厚的 PE 薄膜只需 $2\ \text{ms}$ ^[10],可见注入的电荷会很快在样品体内建立一种平衡.那么一旦外加场强给定,注入的空间电荷建立起的平衡也就大致相同,所以即使注入时间延长,也对所建立起的平衡影响不大,因此在短路后电荷复合情况也相似,致使发光量比较接近,呈现图 5 给出的结果.

4.2. 短路初始阶段的电荷复合率的计算

样品内电荷量与测得光子数之间关系为^[11]

$$N = Q \times \eta_{\text{rcm}} \times \eta_{\varphi}, \quad (2)$$

其中 N 为测得的光子数; η_{rcm} 为电荷复合率; η_{φ} 为发光效率(内量子效率与外量子效率共同作用的结果); Q 为样品内注入的同号电荷量,由于在电荷复合过程中的最理想发光是每个电子-空穴对(激子)将释放一个光子^[12],因此 Q 的数值等于理论上注入电荷完全复合后所能产生的最大光子数.

目前,对于实验所用的 $25\ \mu\text{m}$ 厚的 LDPE 薄膜来说,可以测得 N ,电荷量 Q 由于样品太薄导致无法直接测量但可以通过电荷密度分布的经验值估算出合理的值,因此 η_{rcm} 和 η_{φ} 只需已知其中一个量就能算出另一个量.本节将根据文献[7]中给出的部分可靠的相关数据算出聚乙烯的发光效率,此后结合本文实验测得的光子数以及电荷衰减模型估算出聚乙烯薄膜在短路后 $0.2\ \text{s}$ 内的平均电荷复合率.

此外,本文所研究的电荷复合发光强度值不但与外加电场强度等外因有关,还与样品材料所含的本征陷阱浓度及深度等内因有关.聚乙烯等聚合物内含有许多因结构缺陷(如自由基以及某些分子或分子基团)或杂质构成的电荷陷阱,陷阱的存在为空间电荷的形成及电荷的复合发光创造了必要的前提条件.若陷阱浓度高,则为空间电荷的积累提供了有利条件,进而有利于更多的电荷参与复合,使得电荷复合发光强度增大.陷阱的能级也对复合发光有影响,陷阱能级的深浅一方面会调制电荷入陷与脱陷的概率,另一方面在很大程度上决定了参与复合的电荷的能量,从而影响复合发光的频率.但受实验条件所限,目前还不能测量瞬间放电发光的光谱,因此无法获得复合发光的光谱信息.

4.2.1. 聚乙烯发光效率的计算

文献[7]给出了有关对 XLPE 薄膜加压注入电荷后测量短路复合发光的实验数据,包括短路过程

测得的光子数(见文献[7]的图 5)和样品的电荷密度随时间的衰减图(见文献[7]的图 3,文献[8]中图 3 也曾引用其相关内容).仔细比较这两幅图不难发现,样品短路后的 $10\ \text{ms}$ 内释放出的光子数所占整个光子数的比例明显大于样品短路后 $10\ \text{ms}$ 内电荷衰减量所占总衰减量的比例,因此最初的 $10\ \text{ms}$ 内测得的光子数很可能偏大.笔者经过反复测量实验判断,其短路瞬间 $10\ \text{ms}$ 内测得的光子数偏大的原因很可能是短路瞬间样品表面闪络或者短路瞬间的电磁干扰所致,但是其测得的电荷量衰减图的数据相对可靠,光子数在 $2\ \text{s}$ 至 $5\ \text{s}$ 间的光子数相对稳定阶段测得的也比较可靠,并且文献[7]中电荷量图与光子数图在这一时间段内也基本对应,因此选择 $2\text{--}5\ \text{s}$ 这一段时间内的数据计算发光效率更加合理.

文献[7]的图 5 中 $2\text{--}5\ \text{s}$ 这 300 个测量周期内的光子数平均测量值为 3,所以其间总光子数约为 900,经积分球换算后(本文所用的设备布局尺度是参考文献[7]中所用设备尺度设计的,二者之间差异很小)得到光子数约为 6.48×10^5 .短路后的第 2 秒至第 5 秒内,电荷量减少 10%,即 $\Delta Q = 1.7 \times 10^{-8}\ \text{C}$,对应于电荷对的数量为 1.1×10^{11} ,由此算出发光效率 η_{φ} 约为 5.9×10^{-6} .

下面利用这一发光效率定量比较上一段所述的短路开始 $10\ \text{ms}$ 内光子数与电荷衰减量不符的情况.文献[7]中图 5 给出的复合后的第一个 $10\ \text{ms}$ 测得的光子数为 3000 左右,根据 $\eta_{\varphi} = 5.9 \times 10^{-6}$ 可以算出该 $10\ \text{ms}$ 内的光子数对应于复合的电荷数约为 3.66×10^{10} 对电荷,合 $5.86 \times 10^{-9}\ \text{C}$,为电荷总量 $1.7 \times 10^{-8}\ \text{C}$ 的 34% 左右,这一数值明显大于文献[7]中图 3 给出的电荷量衰减量,因为它甚至超过了该图里短路后 $10\ \text{s}$ 内的电荷衰减量比例(约为 30%).

4.2.2. 短路初始阶段的电荷复合率的估算

本文在测量短路复合发光过程中,较为有效地屏蔽了电磁干扰等不利因素,因此测量出的短路瞬态的发光数据比较可靠.本文所用的样品为 $25\ \mu\text{m}$ 厚度的聚乙烯薄膜,由于现有的测量手段尚无法直接测量 $25\ \mu\text{m}$ 薄膜的电荷分布图,因此根据经验将薄膜在加压注入电荷后的电荷分布较为合理地简化为图 7 所示的模型,电荷密度分布曲线近似地设为

$$E = 2\cos(2\pi l/50). \quad (3)$$

图 7 中的电荷量 Q 计算如下:

$$Q = \int_0^{\frac{l_0}{2}} \sigma \cdot S \cdot dl, \quad (4)$$

将图中参数代入后计算求得 $Q = 1.125 \times 10^{-8} \text{ C}$, 对应于电荷数为 7.0×10^{10} 对. 图 4,5 中测量到的短路后 200 ms 内光子数范围是 2160—18000. 假设本文实验所用的 PE 薄膜的发光效率也是 5.9×10^{-6} , 那么若取短路发生后 200 ms 的短暂时间内的光子释放数为 12000, 对应于约有 2.0×10^9 对电荷复合, 即 $3.2 \times 10^{-10} \text{ C}$ 的电量, 相当于电荷总量的 2.8%, 进而也可算出初始阶段 200 ms 内的平均复合速率约为 $0.28 \mu\text{C}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$. 从文献[7]中图 5 的光子数随时间衰减特性并考虑到光子数测量偏大的影响, 还可估算出短路初始 30 ms 内的电荷平均复合率高出随后几秒内电荷平均复合率 2 个数量级左右.

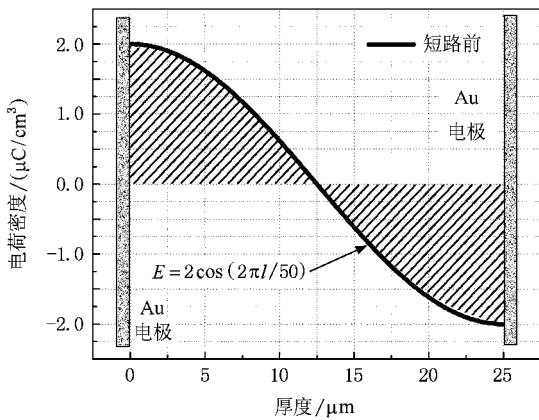


图 7 厚度为 25 μm 的 LDPE 薄膜电荷分布模型

4.2.3. 发光效率和电荷复合率的讨论

本节中计算出聚乙烯发光效率为 10^{-7} 数量级, 与某些发光器件相比这个发光效率的值是非常低的, 但是由于 LDPE 材料并非经典的发光材料, 电荷复合过程的很大比例都是非辐射复合, 即能量没有转变成光能而转变成热能或者分子结构振动等能

量. 即便是发光器件材料, 在没有进行如何改性的情况下, 发光效率也非常低. 例如首个发光器件用 PPV 所制, 其量子效率仅为 0.01% [13,14], 有的甚至 0.002% [15]. 考虑到外量子效率的影响, 聚乙烯的实际量子效率可能要更高些, 在 10^{-6} 左右. 因此作为非发光材料的 LDPE, 数量级为 10^{-6} 的发光效率较为合理, 或者说电荷复合过程释放的能量约有 99.9999% 的能量以非辐射跃迁的方式耗尽.

从样品短路后电荷密度随时间的变化可以看出, 复合速率随时间大致成指数关系衰减, 即刚开始的瞬时复合速率很快, 甚至能达到后期复合速率的几百倍, 但是这个复合速率下降得也很快, 随着时间的推移复合速率越来越慢但变化率也在减小. 由于聚乙烯内电荷复合的能量转变为光能的比例仅为 $10^{-7} - 10^{-6}$ 左右, 所以可以推断复合过程绝大部分能量都转变为热能等其他形式的能量. 如果起始电荷密度更高, 或者由于种种原因导致复合速率更快, 那么瞬间释放的能量就越大, 大于一定阈值时, 最终在一瞬间内破坏材料的微观结构导致材料失效.

5. 结 论

聚乙烯薄膜在加压注入电荷后的短路瞬间由于电荷复合会产生微弱的发光现象. 通过光电倍增管可以测得该发光的主要过程持续时间很短, 在 0.1 s 的数量级. 发光强度随短路前外加场强的升高而增大, 但随加压时间的变化不大. 并在场强高于 80 MV/m 时光强增大的速度变慢. 本文结合笔者的实验数据和 Augé 等人发表的相关数据, 计算出聚乙烯薄膜样品的发光效率约为 5.9×10^{-6} , 短路初始阶段的 0.2 s 内样品的电荷复合率约为 2.8%.

[1] Gressus C Le, Valin F, Henriot M 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6325
[2] Blaise G, Gressus C Le 1995 *Charge Trapping-detraping Processes and Related Breakdown Phenomena*, in *HV Vacuum Insulation, Basic Concepts and Technological Practice* (New York: Academic) p330
[3] Zheng F H, Zhang Y W, Xiao C, Xia J F, An Z L 2008 *IEEE Trans. on DEI* **15** 965
[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、张治文、吴长顺、李吉晓、夏钟福 2003 物理学报 **52** 1137]
[5] An Z L, Yang Q, Zheng F H, Zhang Y W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56**

5502 (in Chinese) [安振连、杨 强、郑飞虎、张治文 2007 物理学报 **56** 5502]
[6] 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]
[7] Augé J L, Laurent C, Fabiani D, Montanari G C 2000 *IEEE Trans. on DEI* **7** 797
[8] Dissado L A, Laurent C, Montanari G C, Morshuis P H F 2005 *IEEE Trans. on DEI* **12** 612
[9] Li S T, Zheng X Q 2006 *Polymer Electrical treeing* (Beijing: Machi-

- nery Industry Press) p42 (in Chinese) [李盛涛、郑晓泉 2006 聚合物电树枝化(北京 机械工业出版社)第 42 页]
- [10] Yoshino K 1986 *IEEE Trans. on DEI* **21** 999
- [11] Wu Z F, Huang D Q 2000 *Journal of Image and Graphics* **5** 877 (in Chinese) [吴哲夫、黄达詮 2000 中国图象图形学报 **5** 877]
- [12] Davydov A 1971 *Theory of Molecular Excitons* (New York : Plenum) p25
- [13] Zhang C, Braun D, Heeger A J 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 5177
- [14] Li X C, Sun J Z, Ma Y G, Shen J C 1999 *Chemical Journal of Chinese Universities* **20** 309 (in Chinese) [李晓常、孙景志、马於光、沈家骢 1999 高等学校化学学报 **20** 309]
- [15] Yu G, Liu Y Q, Zhu D B 2000 *Journal of Optoelectronics Laser* **11** 102 (in Chinese) [于 贵、刘云圻、朱道本 2000 光电子激光 **11** 102]

Research of the recombination rate of space charge in LDPE film during the short-circuit discharge process via the photon counting method^{*}

Xiao Chun¹⁾ Zhang Ye-Wen^{1)†} Lin Jia-Qi²⁾ Zheng Fei-Hu¹⁾ An Zhen-Lian¹⁾ 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 5 December 2008 ; revised manuscript received 2 February 2009)

Abstract

In this paper, the recombination rate of charges in low density polyethylene (LDPE) film was obtained by measuring the number of photons released from the film when the film was short-circuit discharged after being set to high voltage of direct current (HVDC). Under different designed conditions, including changing the polarity of HVDC and the value of applied field and the time duration of applied field, the amount of photons was measured to calculate the charges' combination rate. The result showed that the measured number of photons (recombination rate) was sensitive to the applied field but insensitive to the applying duration. When the field was higher than 80 MV/m, the number of released photon increased slowly with increasing voltage. Using the date obtained in our experiment as well as those in other papers, the luminous efficiency of LDPE film was calculated to be 5.9×10^{-6} , and the charges' recombination rate during first 0.2 second at the beginning stage of short-circuit is around 2.8%.

Keywords: space charge, short-circuit discharge, recombination luminescence, recombination rate

PACC: 7220J, 7755, 3250, 3480L

^{*} 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