



陷阱密度对低密度聚乙烯空间电荷形成与积累特性的影响

李国倡, 李盛涛*, 闵道敏, 朱远惟

西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049

* E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2012-10-26; 接受日期: 2013-01-29

国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2011CB209404)和国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(批准号: 51161130524)资助项目

摘要 在高压直流输变电设备绝缘系统中, 空间电荷效应是影响设备绝缘劣化的主要因素之一. 研究材料陷阱分布对空间电荷形成与积累特性的影响, 对于诊断设备绝缘老化较为重要. 建立了单极性电荷输运模型, 研究了电荷注入、电荷输运和电荷入陷脱陷的物理过程. 通过求解电荷连续性方程、泊松方程和电荷入陷与脱陷的一阶动力学方程, 可以得出陷阱密度对低密度聚乙烯介质内空间电荷分布特性的影响. 计算得到了不同陷阱密度 ($6.25 \times 10^{19} \sim 6.25 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$) 介质的内部空间电荷随时间和陷阱密度的变化关系. 随着加压时间的延长, 自由电子总数先增加后减小, 被捕获电子的总数则逐渐增大. 在一定陷阱密度范围内 (小于 $3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$), 最大自由电子总数随着陷阱密度的增大逐渐减小, 最大被捕获电子总数则逐渐增加. 当陷阱密度大于 $3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 时, 介质内部电荷数量随陷阱密度变化不大. 该模型和相关结论可以更好地理解高压直流输变电设备的绝缘老化现象和机理.

关键词

陷阱密度

低密度聚乙烯(LDPE)

空间电荷

单极性电荷输运

聚合物具有良好的电气性能、热性能和力学性能, 广泛应用于电缆、换流阀、变压器等高压直流输变电设备^[1]. 此外, 聚酰亚胺、聚四氟乙烯等材料也广泛应用于空间科学、航空等领域^[2]. 在设备长期运行中, 空间电荷的形成、积累和消失会改变材料内部电场的分布, 研究表明^[3~5], 空间电荷对于绝缘材料的击穿破坏和老化具有较大的影响.

空间电荷测量技术在最近 30 年发展迅速, 出现了压力波法(PWP)、电声脉冲法(PEA)等测量装置^[4]. 通过空间电荷测量装置可以定量获取介质内部电荷

分布, 进而反映聚合物材料老化时的微观变化. 但对陷阱如何影响空间电荷分布, 进而如何影响绝缘老化等微观机理方面的问题研究较少. 研究表明, 受生产工艺, 掺杂粒子类型和数量, 老化程度等因素的影响, 材料中的陷阱能级分布和密度会发生改变^[6, 7], 但其对空间电荷的影响机理尚不清楚. Chen 等人^[8, 9]、廖瑞金等人^[10]研究了直流电场下, LDPE 材料中电荷入陷和脱陷特征等问题, 提出了基于两陷阱水平的入陷和脱陷模型.

本文主要研究陷阱密度对低密度聚乙烯中空间

电荷特性的影响. 建立了单极性电荷输运模型, 包括电荷注入, 电荷输运和电荷入陷与脱陷三个物理过程. 其中, 电荷注入采用肖特基热发射, 电荷入陷与脱陷采用一阶动力学模型. 在上述模型的基础上, 仿真计算了不同范围的直流电压作用下(1~9 kV), LDPE 中空间电荷、电场强度的分布特性; 讨论分析了陷阱密度对介质内部自由电子和被捕获电子的影响.

1 单极性电荷输运模型

聚合物内部受缺陷和杂质的影响, 不可避免的存在能够俘获载流子的局域能级, 即为陷阱能级^[11]. 电介质中空间电荷分布受陷阱态分布的影响, 与陷阱对载流子的捕获特性(入陷与脱陷过程)有关^[3]. 单极性电荷输运模型如图 1 所示^[11, 12]. 图 1(a)是电极与介质材料相互作用示意图, 介质材料正面接受电子注入, 背面接地. 图 1(b)是电荷输运过程示意图, 给出了电荷的输运模型^[11]和局域态莫特-CFO 模型^[12].

由于热作用和场强的影响, 当金属电极中的自由电子获得足够的能量(大于费米能级)时, 自由电子就会克服势垒而注入到电介质中. 在电场力作用下, 自由电子在导带中向阳极运动. 电子迁移过程中会受到导带附近陷阱能级的影响, 容易被陷阱所捕获. 被捕获的电子也有可能由于热作用而跳出陷阱而成为自由电子. 介质内部陷阱分布影响着空间电荷分布, 进而影响电场分布等特性^[11]. 下面重点分析电荷在

聚合物中的注入、传输以及入陷与脱陷过程.

1.1 电荷注入过程

通常情况下, 聚合物电介质中的电子被强烈的束缚在介质分子上, 除介质中杂质外, 电极电子的发射是介质中导电电子的重要来源^[11, 12]. 金属电极中的电子要想发射到电介质中, 必须克服表面势垒, 但大部分电子的能量处于费米能级以下, 当电子受到热作用和外施电场时, 具有较高的能量, 才可能越过势垒, 并引起发射电流. 肖特基发射电流密度与温度和外施电场有关, 其表达式^[11]为

$$j = AT^2 \exp \left[-(\phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}) / kT \right], \quad (1)$$

式中, $A = \frac{4\pi m e k^2}{h^3}$, $\phi_D = u_{x0} - u_F$. 其中, j 为肖特基发射电流密度, 单位是 A/m^2 ; A 为 Richardson 常数; T 为绝对温度, 单位是 K ; ϕ_D 为金属的功函数, 单位是 eV ; E 为电场强度, 单位是 V/m ; ϵ_0 为真空介电常数, 单位是 F/m ; ϵ_r 为相对介电常数(LDPE 的相对介电常数约为 2.3); k 为玻尔兹曼常数; m 为电子质量, 单位是 kg ; e 为电子电量, 单位是 C ; h 是普朗克常数; u_{x0} 为沿电子入射方向逸出金属的电子在该方向所具有的最低能量, 单位是 eV ; u_F 为金属中的费米能级, 单位是 eV .

1.2 电荷输运过程

低密度聚乙烯内部电荷的输运过程可以通过电流传导方程、泊松方程和电荷连续性方程表示^[13, 14]:

$$j_e(x, t) = q_{free}(x, t)\mu_e E(x, t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{\rho_{total}(x, t)}{\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial q_{free}(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_e(x, t)}{\partial x} = S_i, \quad (4)$$

其中, $j_e(x, t)$ 是电流密度, 单位是 A/m^2 ; $q_{free}(x, t)$ 是电荷密度, 单位是 C/m^3 ; μ_e 是载流子迁移率, 单位是 $m^2/(V \cdot s)$; $E(x, t)$ 是电场强度, 单位是 V/m ; $\rho_{total}(x, t)$ 是净电荷密度, 单位是 C/m^3 , S_i 是源项, 表示介质中的载流子的动力学反应项, 包括载流子的入陷脱陷及复合等过程.

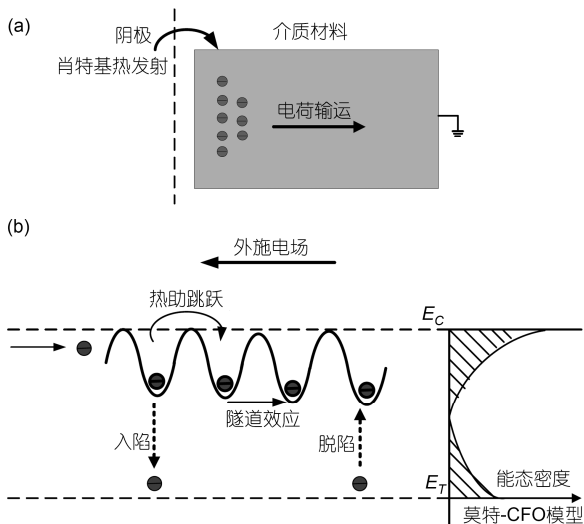


图 1 单极性电荷输运模型

(a) 电极与介质材料相互作用示意图; (b) 电荷输运过程示意图

1.3 电荷入陷与脱陷过程

在电场作用下, 由电极注入的载流子易被陷阱所捕获而形成陷阱空间电荷, 此过程称为入陷; 当去掉外加电场时, 由于热作用等因素, 入陷电荷会跳出陷阱而成为移动电荷, 此过程称为脱陷^[8, 10, 15, 16]. 图 1 给出了载流子的入陷、脱陷过程. 由(4)式电荷连续性方程的基础上, 得出介质中自由电子的变化率和入陷电子的变化率, 其表达式分别为^[3]

$$S_1(x, t) = -P_{\text{in}} q_{\text{free}}(x, t) \left(1 - \frac{q_{\text{trap}}(x, t)}{Q_{\text{trap}}} \right) + P_{\text{out}} q_{\text{trap}}(x, t), \quad (5)$$

$$S_2(x, t) = P_{\text{in}} q_{\text{free}}(x, t) \left(1 - \frac{q_{\text{trap}}(x, t)}{Q_{\text{trap}}} \right) - P_{\text{out}} q_{\text{trap}}(x, t), \quad (6)$$

式中, $p_{\text{out}} = N_c v_{\text{th}} \sigma \exp\left(-\frac{U_e}{kT}\right)$. 其中, $S_1(x, t)$ 为自由电子的变化率, 单位是 $\text{C}/(\text{m}^3 \text{ s})$; $S_2(x, t)$ 为被捕获电子的变化率, 单位是 $\text{C}/(\text{m}^3 \text{ s})$; P_{in} 为电子的入陷概率, 单位是 s^{-1} ; $q_{\text{trap}}(x, t)$ 表示被捕获的电子密度, 单位为 C/m^3 ; Q_{trap} 表示介质中的陷阱密度, 单位为 C/m^3 ; P_{out} 表示电子的脱陷概率, 单位是 s^{-1} , N_c 为导带中的有效状态数, 单位是 m^{-3} ; v_{th} 为电荷热运动速率, 单位是 m/s ; σ 是陷阱单位捕获截面, 单位是 m^2 ; U_e 为陷阱能级, 单位是 eV .

由(5)和(6)式可以看出, 介质中陷阱密度对电荷的传导有很大的影响^[3, 17]. 当陷阱密度或陷阱深度较大时, 由于电荷难以脱陷, 或脱陷后易被重新捕获, 从而介质内部容易累积形成空间电荷; 而当陷阱密度或陷阱深度较小时, 自由电子不易被陷阱捕获, 介质内部不易形成空间电荷.

2 空间电荷分布仿真结果

陷阱密度为 $6.25 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 时, 直流电压作用下 (1~9 kV), 介质 LDPE 中被捕获电子密度、自由电子密度和场强随介质深度的动态变化关系. 表 1 为模拟计算中主要参数的设置. 计算中势垒高度、电子迁移率参考了 Le Roy 等人^[13, 18] 给出的模型参数. 其他参数电子陷阱深度、电子陷阱密度、电子入陷概率等考虑了样品性质和文献^[3, 13, 18] 中的取值范围.

2.1 1 kV 电压作用下, 陷阱密度为 $6.25 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 时, 介质 LDPE (厚度为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$) 空间电荷特性

电压 1 kV 作用下, 陷阱密度为 $6.25 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ 时, 介质 LDPE (厚度为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$) 随深度的变化关系如图 2 和 3 所示. 金属电极中的电子在注入介质内部的过程中, 随着注入总电荷量的增多, 在阴极附近会积聚大量同极性电荷, 积聚电荷会削弱阴极表面电场, 从而减小肖特基注入电流^[11]. 在介质表面, 聚集的电荷最多, 随着深度的增加, 总电荷量逐渐减小, 并最终趋于平衡.

表 1 模拟计算中主要参数的设置

编号	参数	设定数值
1	势垒高度 (eV)	1.2
2	电子迁移率 ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	9×10^{-15}
3	电子陷阱深度 (eV)	0.96
4	电子陷阱密度 (m^{-3})	$6.25 \times 10^{19} \sim 6.25 \times 10^{21}$
5	电子入陷概率 (s^{-1})	7×10^{-3}

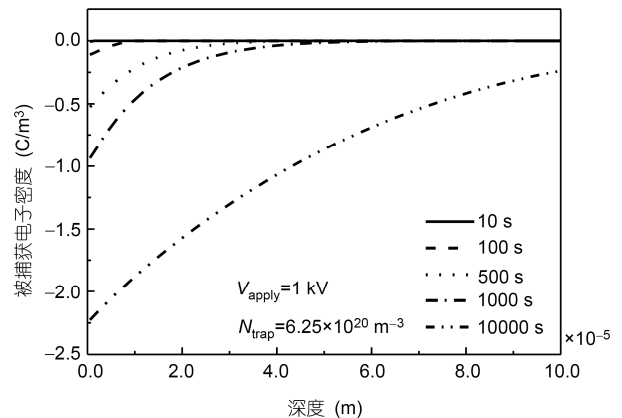


图 2 不同时刻 LDPE 中被捕获电子随深度分布

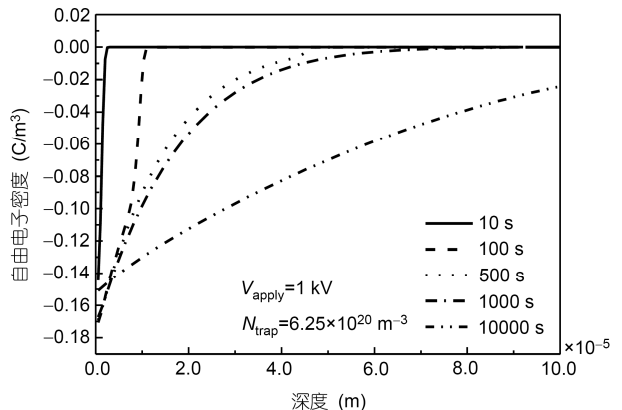


图 3 不同时刻 LDPE 中自由电子随深度分布

受介质内部注入电荷总量减小的影响, 在相同的陷阱密度和陷阱深度下, 被捕获电子密度随深度的增加逐渐减小, 最终趋于平衡, 如图 2 所示. 受注入电荷总量减小以及电荷迁移过程中陷阱等因素的影响, 自由电子数量随深度的增加相应地减小, 最后达到平衡, 如图 3 所示.

介质中被捕获的电荷, 会形成陷阱空间电荷, 影响介质中的电场分布. 1 kV 电压作用于厚度为 $1\times 10^{-4}\text{ m}$ 的介质 LDPE, 对应的外施场强为 $1\times 10^7\text{ V/m}$, 如图 4 所示. 当电极附近的介质中存在空间电荷时, 会造成电场发生畸变. 由前面图 2 可知, 在电极附近形成的陷阱空间电荷最多, 导致阴极表面电场削弱. 因此, 阴极附近的电场最小, 且随时间的增加逐渐减小. 由泊松方程可以得出, 介质内部电场强度主要与局部空间被捕获电荷的分布有关, 被捕获电荷对深度的积分即为电场强度. 因此, 电场强度随介质深度的增加逐渐增大.

2.2 9 kV 电压作用下, 陷阱密度为 $6.25\times 10^{20}\text{ m}^{-3}$ 时, 介质 LDPE(厚度为 $1\times 10^{-4}\text{ m}$) 空间电荷特性

电压 9 kV 作用下, 陷阱密度为 $6.25\times 10^{20}\text{ m}^{-3}$ 时, 介质 LDPE(厚度为 $1\times 10^{-4}\text{ m}$) 随深度的变化关系如图 5 和 6 所示. 可以得出与图 3 和 4 相似的规律, 即被捕获电子密度和自由电子密度均随介质深度的增加逐渐减小. 所不同的是当外施电压增大至 9 kV 时, 介质中电子数量明显增加 $1\sim 2$ 个数量级, 1 kV 电压作用下, $5\times 10^2\text{ s}$ 时, 最大自由电子密度为 0.17 C/m^3 , 而相同时刻, 9 kV 电压作用下, 最大自由电子密度为 3 C/m^3 .

同时, 可以看出不同时间下, 电流达到平衡时,

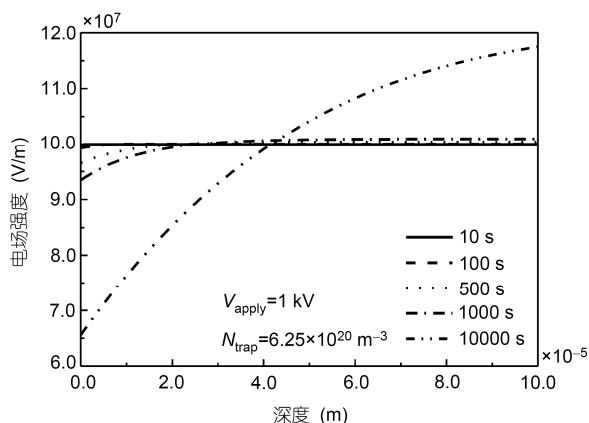


图 4 不同时刻, LDPE 中电场随深度分布

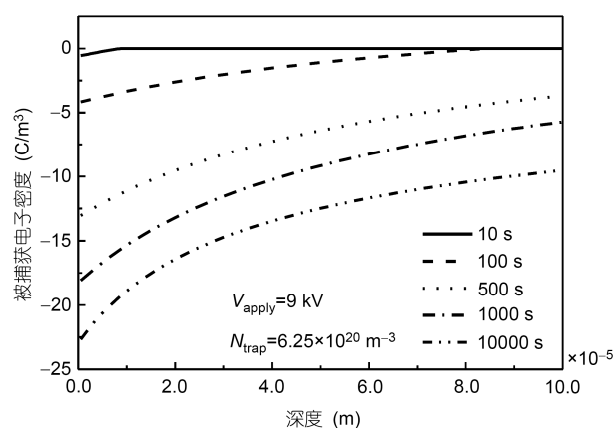


图 5 不同时刻, LDPE 中被捕获电子随深度分布

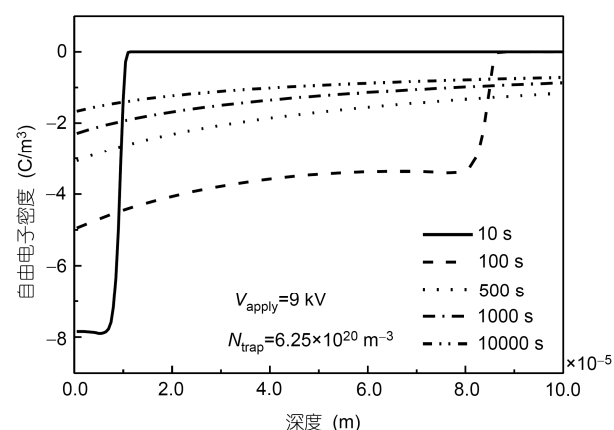


图 6 不同时刻, LDPE 中自由电子随深度分布

其介质内部的电子数量是明显不同的. 在 10 和 10^2 s 处, 由于注入电荷总量较少, 在 10^2 s 时, 总电荷密度约为 9 C/m^3 . 因此, 在电荷迁移中, 受陷阱的影响, 在一定深度下, 被捕获电子密度和自由电子密度为零. 而在时间 $5\times 10^2\sim 10^4\text{ s}$ 时, 由于在介质表面注入的电荷较多, 如 10^4 s 时, 总电荷密度约为 25 C/m^3 , 虽然电荷迁移中发生了入陷过程, 但此时在靠近接地电极处, 仍存在一定数量电荷. 因此, 在最大深度处仍存在部分被捕获电子和自由电子.

9 kV 电压作用于厚度为 $1\times 10^{-4}\text{ m}$ 的介质 LDPE, 对应的外施场强为 $9\times 10^7\text{ V/m}$, 如图 7 所示. 在较强电场作用下, 电荷由电极向介质中注入时, 受肖特基注入电荷量的影响, 随着加压时间的延长, 阴极附近电场强度明显减小. 电场强度随着介质深度的增大逐渐增加.

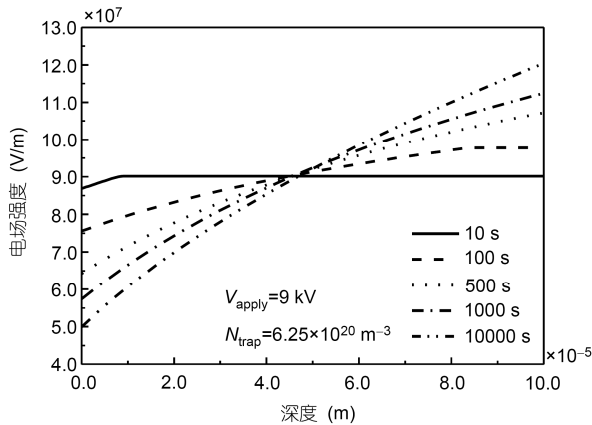


图 7 不同时刻, LDPE 中电场随深度分布

3 讨论

3.1 单位面积电荷总量随时间的演变

5 kV 直流电压作用下, 不同陷阱密度($6.25 \times 10^{19} \sim 6.25 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$)时, 介质中单位面积自由电子总量、被捕获电子总数随时间的演变如图 8 和 9 所示. 从整体上可以看出, 单位面积的自由电子总数随着加压时间的延长先增加后减小, 最后趋于稳定, 陷阱密度越大, 达到稳定时的自由电子总数越小. 单位面积的被捕获电子的总数在开始一段时间内, 增加缓慢, 近似为零, 当时间大于 $3 \times 10^2 \text{ s}$, 增加较为明显, 最后达到稳定, 陷阱密度越大, 达到稳定时的被捕获电子总数越大, 如图 8 和 9 所示.

在电荷注入的较短时间内, 随着注入总电荷量的增多, 介质自由电子总量迅速增加, 而此时电荷入陷脱陷现象尚不明显, 因此被捕获的电子较少. 通过对比可以看出, 在施加 5 kV 电压的开始一段时间

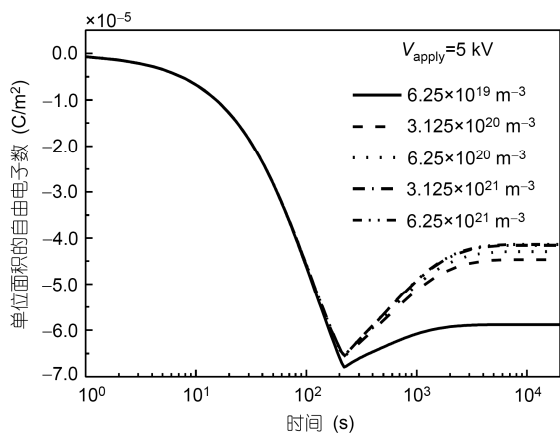


图 8 不同陷阱密度时, 介质中单位面积的自由电子总量随时间的变化

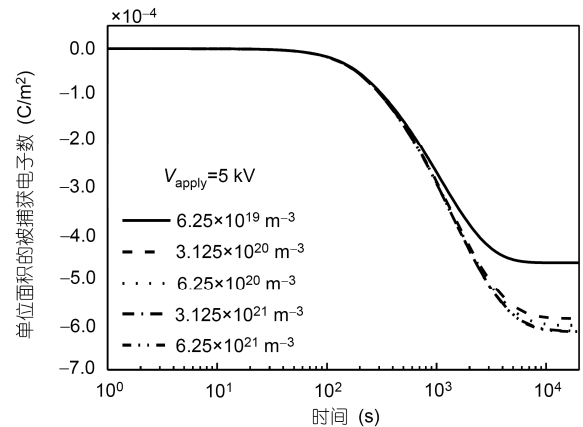


图 9 不同陷阱密度时, 介质中单位面积的被捕获电子总数随时间的变化

(约为 $3 \times 10^2 \text{ s}$), 对于不同的陷阱密度, 介质中自由电子总量、被捕获电子总数分别随时间的变化基本相同 (如图 8 和 9 中曲线重合部分). 具体表现为: 自由电子总量随时间的增大迅速增加; 被捕获电子总量变化缓慢, 近似为零.

电荷注入作用一定时间后 (约为 $3 \times 10^2 \text{ s}$), 随着电子入陷过程的进行, 被捕获的电子逐渐增多, 并且陷阱密度越大, 被捕获的电子越多; 随着加压时间的延长, 电极附近的电荷积聚逐渐增多, 造成电场畸变, 导致注入总电荷减小, 同时由于被捕获电子的共同影响, 因此, 介质内部自由电子总数相应减小.

3.2 陷阱密度对介质内部电荷的影响

单位面积的最大自由电子总数, 最大被捕获电子总数和最大电子总数随陷阱密度的变化规律如图 10~12 所示. 在一定陷阱密度范围内 (小于 $\sim 3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$), 介质内部自由电子随陷阱密度的增加而减小; 被捕获电子随陷阱密度的增加而增大. 当陷阱密度大于 $3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 时, 介质内部电子数量随陷阱密度变化不大.

介质中的陷阱越深, 电荷在陷阱中存在的时间越长, 例如电子在 0.1 eV 的陷阱中存在的时间大约为 10^{-13} s , 而在 1 eV 的陷阱中存在的时间大约为 500 s [19]. 实验结果表明, LDPE 的深陷阱一般在 $0.7 \sim 2.0 \text{ eV}$ 范围内 [20]. 本文计算采用的深陷阱能级为 0.96 eV , 电子在这个能级会存在较长的时间. 由图 11 和 12 可以看出, 介质中被捕获的电子总数比自由电子总数约大一个数量级. 因此, 介质中的电子总数主要由被捕获的电子总数决定, 介质中电子总数与陷阱密

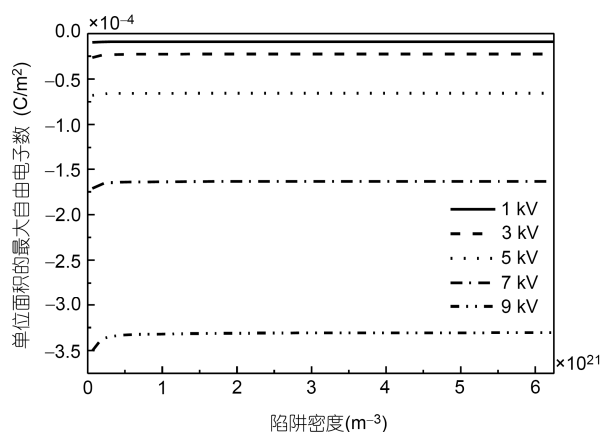


图 10 介质中单位面积的最大自由电子数随陷阱密度的变化

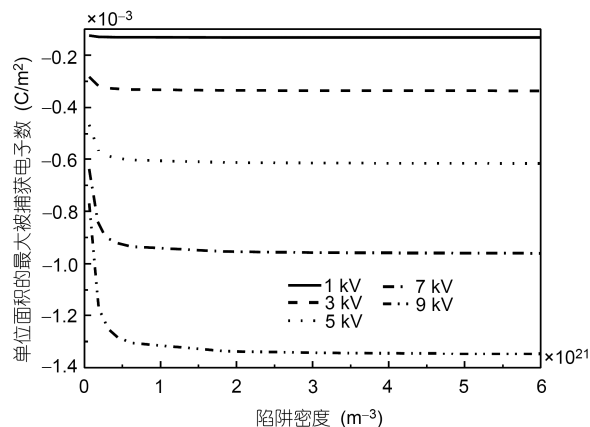


图 11 介质中单位面积的最大被捕获电子数随陷阱密度的变化

度的关系和被捕获电子总数与陷阱密度的关系相似。

4 结论

聚乙烯等高聚物材料以其优异的电气性能在高压直

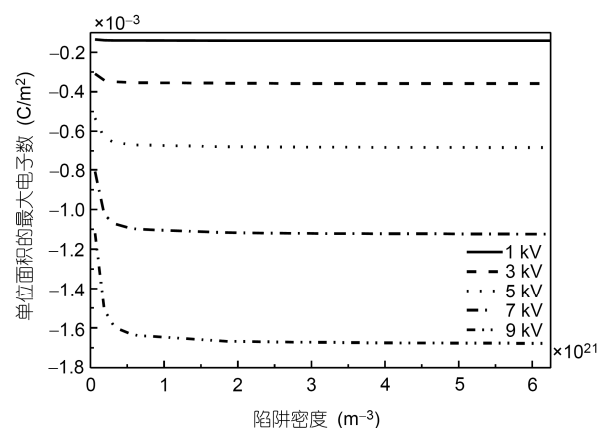


图 12 介质中单位面积的最大电子数随陷阱密度的变化

流输变电设备中广泛应用。如, 高压电机主绝缘中采用的环氧树脂, 变压器中采用的油纸绝缘等。空间电荷效应是影响设备绝缘击穿和老化的重要原因之一。研究表明, 通过纳米颗粒掺杂、热处理等方法可以调整陷阱分布, 但陷阱密度对空间电荷的影响机理尚不清楚。建立了单极性电荷输运模型, 研究陷阱密度对 LDPE 空间电荷分布的影响。可以得出以下结论。

1) 不同陷阱密度($6.25 \times 10^{19} \sim 6.25 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$)作用下, 介质内部自由电子总数随加压时间的延长呈现先增加后减小的趋势, 且陷阱密度越大, 达到稳定时的自由电子总数越小。被捕获电子的总数在开始加压极短的时间内($\sim 3 \times 10^2 \text{ s}$), 近似为零, 当时间大于 $3 \times 10^2 \text{ s}$, 增加较为明显, 且陷阱密度越大, 达到稳定时的被捕获电子总数越大。

2) 在一定陷阱密度范围内 (小于 $\sim 3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$), 介质内部最大自由电子总数随着陷阱密度的增大而减小, 最大被捕获电子总数则逐渐增加。当陷阱密度大于 $3.125 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ 时, 介质内部电子数量随陷阱密度变化不大。

参考文献

- 王锡凡. 电气工程基础. 西安: 西安交通大学出版社, 2009
- 全荣辉. 航天器介质深层充放电特征及其影响. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2009
- 夏俊峰. 低密度聚乙烯空间电荷界面注入与体输运的仿真与实验研究. 博士学位论文. 上海: 同济大学, 2010
- 周远翔, 王宁华, 王云杉, 等. 固体电介质空间电荷研究进展. 电工技术学报, 2008, 23: 16-25
- 屠德民, 王霞, 吕泽鹏, 等. 以能带理论诠释直流聚乙烯绝缘中空间电荷的形成和抑制机理. 物理学报, 2012, 61: 017104
- 尹桂来. 聚合物基纳米复合电介质工频和直流击穿特性的研究. 博士学位论文. 西安: 西安交通大学, 2012
- 黄奇峰. 聚乙烯及其多层绝缘结构真空沿面闪络性能和机理的研究. 博士学位论文. 西安: 西安交通大学, 2011
- Chen G, Xu Z Q. Charge trapping and detrapping in polymeric materials. J Appl Phys, 2009, 106: 123707

- 9 Zhou T C, Chen G, Liao R J, et al. Charge trapping and detrapping in polymeric materials: Trapping parameters. *J Appl Phys*, 2011, 110: 043724
- 10 廖瑞金, 周天春, Chen G, 等. 聚合物材料空间电荷陷阱模型及参数. *物理学报*, 2012, 61: 017201
- 11 金维芳. *电介质物理学*. 北京: 机械工业出版社. 1997
- 12 黄昆, 韩汝琦. *固体物理学*. 北京: 高等教育出版社. 1988
- 13 Le Roy S, Baudoin F, Griseri V, et al. Charge transport modeling in electron-beam irradiated dielectrics a model for polyethylene. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 315402
- 14 Le Roy S, Baudoin F, Griseri V, et al. Space charge modeling in electron-beam irradiated polyethylene: Fitting model and experiments. *J Appl Phys*, 2012, 112: 023704
- 15 Min D M, Cho M, Li S, et al. Charge transport properties of insulators revealed by surface potential decay experiment and bipolar charge transport model with genetic algorithm. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, accepted for publication
- 16 Min D M, Li S, Cho M, et al. Charge transport properties of polyimide revealed by surface potential decay and unipolar charge transport model, 12th Spacecraft Charging Technology Conference. Kitakyushu, Japan, 2012
- 17 杨强, 安振连, 郑飞虎, 等. 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. *物理学报*, 2008, 57: 3834–3839
- 18 Le Roy S, Segur P, Teyssedre G, et al. Description of bipolar charge transport in polyethylene using a fluid model with a constant mobility model prediction. *J Phys D-Appl Phys*, 2004, 37: 298–305
- 19 Teyssède G, Laurent C. Charge transport modeling in insulating polymers: From molecular to macroscopic scale. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2005, 12: 857–875
- 20 Brunson J. Hopping conductivity and charge transport in low density polyethylene, 2010, Utah State University