

文章编号: 0258-7025(2010)01-0074-04

聚合物电介质深陷阱能态研究

何丽娟¹ 杨 春^{1,2} 田付强^{1,3} 曹景磊¹ 王 暄^{1*} 雷清泉¹

(¹ 哈尔滨理工大学工程电介质及其应用技术省部共建教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)
(² 上海交通大学电气与电子工程学院, 上海 200240; ³ 北京交通大学电气工程学院, 北京 100040)

摘要 采用光学参量振荡器(OPO)为激发光源,利用光激放电(PSD)测试技术研究了典型聚合物电介质材料的深陷阱能态。激发光源能够输出波长在 210~420 nm 范围内连续可调谐的激光,每个光脉冲平均能量为 2.3 mJ,脉冲宽度为 3~5 ns。实验表明,该光源可以很好地工作于 PSD 测试系统中,同时测得聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)内存在活化能为 4.27 eV 的单一深陷阱,而聚丙烯(PP)中存在活化能分别为 4.92 eV 与 5.17 eV 的深陷阱。这些数据是表征聚合物电介质材料中陷阱态的基本参数。

关键词 聚合物; 深陷阱; 光激放电; 光学参量振荡器

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103701.0074

Study on Deep Trap State of Polymeric Material Dielectrics

He Lijuan¹ Yang Chun^{1,2} Tian Fuqiang^{1,3} Cao Jinglei¹ Wang Xuan¹ Lei Qingquan¹

¹ Province-Ministry Joint Educational Ministry Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150040, China
² School of Electrical and Electronic Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China
³ School of Electrical Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100040, China

Abstract Firstly studied the deep trap state of typical polymeric material using optical parametric oscillator (OPO) as an exciting source by the method of photo-stimulated discharge (PSD). The wavelength of output laser is tunable continuously in the range of 210~420 nm and the mean energy of photo-impulse which has a width of 3~5 ns is about 2.3 mJ. The experimental results show that this laser source can be well implemented in the PSD measurement. For example, the activation energy of the polyethylene terephthalate (PET) is 4.27 eV and the activation energy exists on polypropylene (PP) is 4.92 eV and 5.17 eV which all belong to the deep trap. The activation energy is the essential parameter to characterize the polymeric dielectric material which can provide fundamental data and scientific reference for the improvement to enhance the electric properties of the material.

Key words polymer; deep trap; photo stimulated discharge; optical parametric oscillator

1 引 言

聚合物电介质以其优越的电气和机械性能而被广泛地用于电气绝缘领域,而聚合物电介质中的电荷陷阱及其所控制的空间电荷对聚合物电介质耐电老化等宏观特性会带来巨大影响,因此研究聚合物电介质中电荷陷阱的类型、特征及其对介质中局域电场与电荷输运特性的影响对提高绝缘电介质材料

的性能及使用寿命有十分重要的意义^[1]。

到目前为止,利用热刺激方法,例如热激电流(TSC)和热释光(TL)等表征聚合物电介质材料中的浅电荷陷阱(小于 1.5 eV)已经做了大量研究^[2~5]。但是由于受到聚合物材料本身耐受温度的限制,温度不能无限制地升高,例如对一般的聚合物材料来说,耐热温度不超过 200 °C,那么用热激方

收稿日期: 2009-03-17; 收到修改稿日期: 2009-04-06

基金项目: 国家 973 计划(2009CB724505)、国家自然科学基金面上项目(50977020)和黑龙江省自然科学基金(E200720)资助课题。

作者简介: 何丽娟(1966—),女,博士,教授,主要从事电介质工程方面的研究工作。E-mail: hlj6607@163.com

* 通信联系人。E-mail: topix@sina.com

法,测量到的陷阱深度最深仅为 1 eV 左右。因此,很难利用热刺激的方法表征能量在 3 eV 以上的深陷阱,而由于材料的掺杂与改性所带来的化学缺陷多数都属于深陷阱(3~6 eV),这些深陷阱才是加速聚合物绝缘老化的因素。因此,研究聚合物电介质材料内部深陷阱分布对于揭示聚合物电介质的微观、介观结构与宏观电性能之间的关系是非常必要的。在这方面,利用光刺激方法——光激放电(PSD)是一个有效的研究手段,其基本原理是利用光子能量代替热能与被测材料相互作用,使深陷阱中的电荷得到释放,并在外电路中获得电流^[6]。

利用光激放电表征深陷阱的关键在于激发光源。要求激发光源的输出波长能够在一定宽度范围内连续可变,同时要求其具有较强的光强和良好的单色性。以往的研究是利用氙灯(或汞灯)加上滤光片或单色仪构成激发光源^[7],为了获得足够的光强,一次光源需要使用发热量很大的大功率氙灯。在这种激发光源中必须使用红外滤光片消除一次光源的发热,这样不但使得光强受影响,更重要的是测量不能扩展到红外波长范围,同时,要想测量较深的电荷陷阱,例如 6 eV,光源短波需扩展至接近 200 nm,并且在全波段范围内实现输出光能量每秒钟均大于 1 mJ 的测试要求,就极难做到。这是 PSD 方法研究受到限制的主要因素。激光光源具有亮度高和单色性好的优点,但是其输出波长单一。随着非线性光学技术的发展,利用光学参量振荡器(OPO)可以获得波长连续可调谐激光,特别是近年来,由于新型非线性光学晶体的发展,使 OPO 输出波长可以扩展到紫外波段^[8~11]。本文提出了利用 OPO 输出波长范围(210~420nm)内连续可调的激光作为 PSD 激发光源,彻底解决了传统光源存在的问题。

2 新型光学参量振荡器光源的设计

OPO 是利用强光照光学晶体而产生的非线性光学效应工作的,其输出由能量守恒和动量守恒关系确定,在共线情况下有式和式所示的关系

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i, \quad (1)$$

$$n_p \omega_p = n_s \omega_s + n_i \omega_i, \quad (2)$$

式中 $\omega_p, \omega_s, \omega_i$ 分别是抽运光、信号光和闲置光的频率, n_p, n_s, n_i 分别为抽运、信号和闲置频率的折射率。在 BBO 晶体 II 类相位匹配参量过程中($e \rightarrow e + o$),将(2)式中的频率 ω 换算成波长 λ ,则变为

$$n_e(\lambda_p, \theta) / \lambda_p = n_e(\lambda_s, \theta) / \lambda_s + n_o(\lambda_i) / \lambda_i, \quad (3)$$

(3)式表明,如果能用外部条件改变折射率,就可以实现 OPO 输出的调谐。可以进一步由(3)式确定晶体角度的变化与输出波长的变化关系。抽运光与信号光的折射率方程为

$$n_e(\lambda_p, \theta) = \left\{ \frac{n_o^2(\lambda_p) n_e^2(\lambda_p)}{[n_o^2(\lambda_p) - n_e^2(\lambda_p)] \sin^2 \theta + n_e^2(\lambda_p)} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

$$n_e(\lambda_s, \theta) = \left\{ \frac{n_o^2(\lambda_s) n_e^2(\lambda_s)}{[n_o^2(\lambda_s) - n_e^2(\lambda_s)] \sin^2 \theta + n_e^2(\lambda_s)} \right\}^{1/2}, \quad (5)$$

其中 BBO 晶体的折射率方程为

$$n_o^2(\lambda) = 2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2, \quad (6)$$

$$n_e^2(\lambda) = 2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2, \quad (7)$$

将(4)式,(5)式代入(3)式中,经推导可得

$$B_3^2 + \frac{B_1^2}{(A_1 \sin^2 \theta + C_1)^2} + \frac{B_2^2}{(A_2 \sin^2 \theta + C_2)^2} - 2 \frac{B_1 B_3}{A_1 \sin^2 \theta + C_1} - 2 \frac{B_2 B_3}{A_2 \sin^2 \theta + C_2} - 2 \frac{B_1 B_2}{(A_1 \sin^2 \theta + C_1)(A_2 \sin^2 \theta + C_2)} = 0, \quad (8)$$

其中

$$A_1 = n_o^2(\lambda_p) - n_e^2(\lambda_p),$$

$$A_2 = n_o^2(\lambda_s) - n_e^2(\lambda_s),$$

$$B_1 = [n_o(\lambda_p) n_e(\lambda_p) \lambda_s \lambda_i]^2,$$

$$B_2 = [n_o(\lambda_s) n_e(\lambda_s) \lambda_p \lambda_i]^2,$$

$$B_3 = n_o(\lambda_i) \lambda_p \lambda_s,$$

$$C_1 = n_e^2(\lambda_p), C_2 = n_e^2(\lambda_s).$$

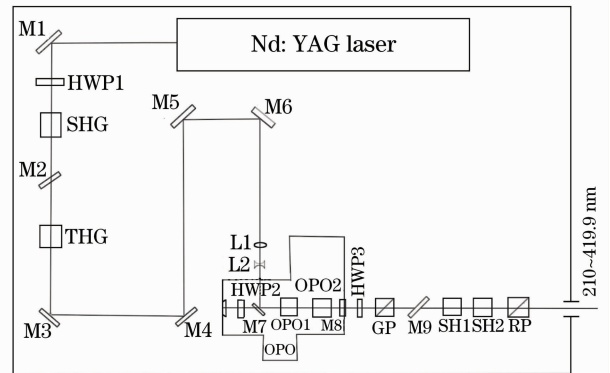


图 1 光学参量振荡器原理图

Fig. 1 Setup of the optical parametric oscillator
采用 BBO 晶体 II 类匹配在共线情况下产生波长可调输出,其工作原理如图 1 所示,基频光为高功率单频 Nd:YAG 固体激光器,其发出波长为 1064 nm 的脉冲激光,经过反射镜 M1, $\lambda/2$ 波片

(HWP1),倍频晶体 SHG,以及三倍频晶体 THG变为 355 nm 的抽运光,又经一系列反射光路进入 OPO 中,经过 OPO 转换成信号光和闲置光,信号光和闲置光由分光镜 GP 分开,其中信号光经过非线性晶体 SH1 以及 SH2 变频进行紫外扩展,由出射口输出 210~420 nm 波长连续可调的激光。

3 测试与实验

3.1 激发光源性能测试

用光谱仪对激发光源的输出波长进行了测试,结果如图 2 所示。在 210~420 nm 范围内,光源输出波长的最大偏差在 ± 0.2 nm 之内。OPO 抽运源 355 nm 的能量为 70 mJ,转换效率大于 25%,输出窄带宽激光,脉冲宽度为 5 ns,频率 10 Hz,脉冲能量与波长之间的关系如图 3 所示。输出能量最大值为 3.5 mJ,最小值为 1.4 mJ,平均值为 2.3 mJ。该光源性能完全满足 PSD 测量要求。

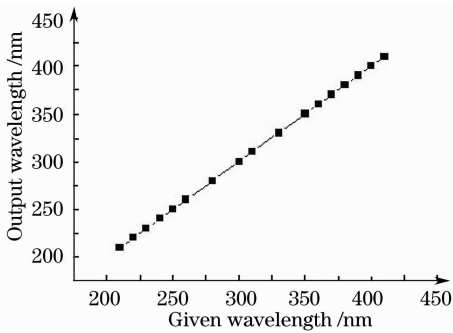


图 2 激发光源输出波长

Fig. 2 Output wavelength of the light source

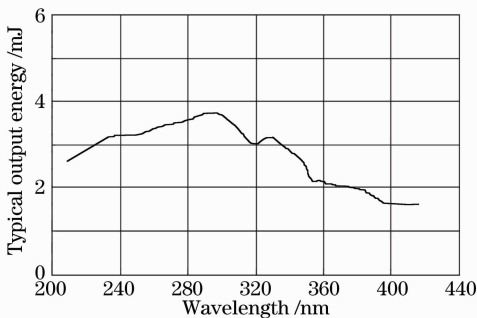


图 3 激发光源输出能量

Fig. 3 Output energy of the light source

3.2 光放电测量实验

以新型激光参量振荡器为激发光源构成了实用化的 PSD 测量系统,系统原理图如图 4 所示。

OPO 激发光源输出波长连续可调激光,经扩束后形成直径为 30 mm 的光斑,进入样品室对测试样品进行光激发。样品的 PSD 电流由静电计测量。

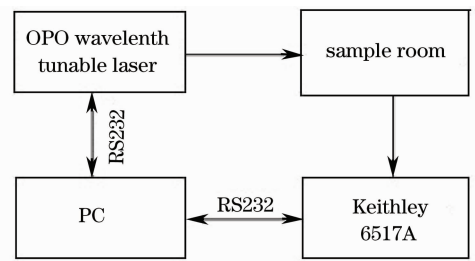


图 4 PSD 测量系统组成原理

Fig. 4 Principle of the PSD measurement system

测量过程由 TestPoint 开发的程序进行实时控制,并采集 PSD 电流信号和激发光源的波长,从而获得试样的 PSD 电流随激发光波长的特性曲线。

3.2.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯内陷阱的测量

测试样品为 DuPont 公司生产的 20 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜,样品两面溅射直径为 30 mm 的半透明金电极。在常温下针板电极电晕向陷阱注入电荷,实验参数为:直流极化电压 $V = -6500$ V,极化时间 $t = 1$ h,针板间距 $d = 2$ mm。然后短路样品的两个电极释放掉表面电荷,进行 PSD 测量。测量时,激发光源从 420 nm 开始,以 2 nm 的步长连续扫描到 210 nm,每步输出持续 2 s,实验结果如图 5 所示。

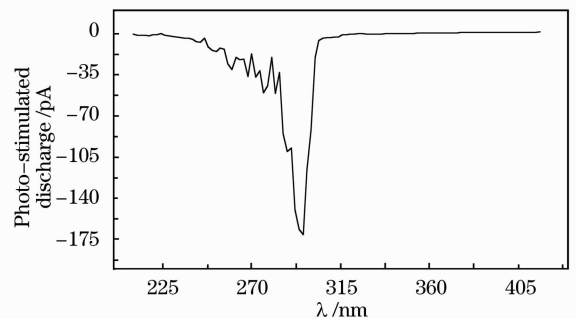


图 5 PET 的 PSD 测量曲线

Fig. 5 PSD measurement curve of PET

由图 5 可以看出,大约在 290 nm 处出现了一个明显的电流峰值,说明在此波长处出现了经过光激发后而发生的电荷脱陷。根据能量守恒可知,在 PET 材料中存在着对应的活化能为 4.27 eV 的单一深陷阱。

3.2.2 聚丙烯内陷阱的测量

试样为日本产 20 μm 厚的聚丙烯(PP)薄膜,样品两面溅射直径为 30 mm 的半透明金电极。在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下用 -900 V 的电场向材料注入电荷,注入时间为 45 min。然后测量得到的 PSD 曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,材料在受到波长为 240 nm 和 252 nm 的光激发时,出现了电荷脱陷的现象。经计算得出,在 PP 聚合物中,存在着活化能分别为

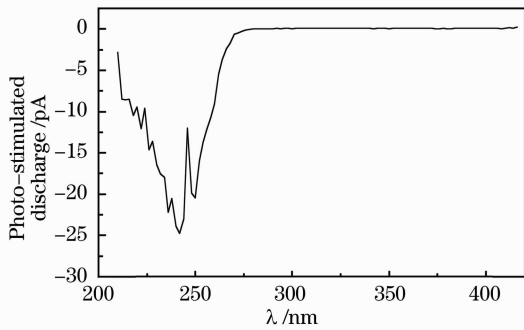


图 6 PP 的 PSD 测量曲线

Fig. 6 PSD measurement curve of PP

4.92 eV 和 5.17 eV 的两种深陷阱。

4 结 论

1) 提出了利用光学参量振荡器为激发光源,研究了典型聚合物电介质深陷阱能态的新方法。激光参量振荡器可以输出波长在 210~420 nm 之间连续变化的激光,输出脉冲的平均能量为 2.3 mJ,转换效率大于 25%,脉冲宽度为 3~5 ns,重复频率为 10 Hz;

2) 利用研制的新型激发光源构成了实用化的 PSD 测量系统,并用该系统对典型聚合物,如 PET, PP 的陷阱态进行了有效测量。结果表明, PET 内具有 4.27 eV 的单一深陷阱,而 PP 中存在 4.92 eV 与 5.17 eV 两种类型的深陷阱。

参 考 文 献

1 G. C. Montanari, G. Mazzanti, F. Palmieri *et al.*. Space-charge trapping and conduction in LDPE, HDPE and XLPE [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, **34**(18): 2092~2911

2 H. Von Seggern. Isothermal and thermally stimulated current studies of positively corona charged polyfluoroe thylene-propylene (Teflon FEP) [J]. *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**(6): 4081~4085

3 T. Oda, K. Yamashita, R. Ono. Surface charge behaviour of corona-charged thin polymer films-simultaneous LIPP and TSDC measurement [J]. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008, **142**(1): 1~4

4 M. Ieda, T. Mizutani, Y. Suzuoki. TSC and TL studies of carrier trapping in insulating polymers [J]. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya University*, 1980, **32**(2): 173~219

5 R. Chen, Y. Kirsh. Analysis of Thermally Stimulated Processes [M]. Oxford: Pergamon press, 1981. 60~78

6 A. Mellinger, F. C. Gonzalez, R. Gerhard-Multhaupt. Photostimulated discharge in electret polymers: an alternative approach for investigating deep traps [J]. *IEEE T. Dielect. El. In.*, 2004, **11**(2): 218~226

7 T. Oda, T. Utsumi, T. Kumano *et al.*. Observation of photo-stimulated detrapping currents of FEP teflon electrets [C]. *5th International Symposium on Electrets*, 1985, 288~293

8 Wang Yong. Study on nanosecond optical parametric oscillator and its applications [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006. 31~41

万 勇. 纳秒光学参量振荡器及其应用技术研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2006. 31~41

9 Wang Yangting, Li Xian, Zhou Xugui *et al.*. Experimental research of cascading nonlinear effect in BBO crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1761~1766

王燕玲, 李 贤, 周绪桂 等. BBO 晶体中串联非线性效应的实验研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1761~1766

10 Shao Min, Xue Shaolin, Zhu Pengfei *et al.*. Theoretical analysis of type-II phase matching optical parametric amplification in BBO crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1055~1060

邵 敏, 薛绍林, 朱鹏飞 等. BBO 晶体 II 类相位匹配光参量放大理论分析 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1055~1060

11 Hu Minyuan, Liang Xiaoyan, Zhao Baozhen *et al.*. Theoretical investigation on broad band semi-noncollinear optical parametric amplification in periodically poled lithium niobate [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 146~150

胡志远, 梁晓燕, 赵宝真 等. 周期性极化铌酸锂晶体中半非共线型宽带光学参变放大理论研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 146~150