



·脉冲功率技术·

# 不同氮离子注入参数对聚四氟乙烯表面 电荷积聚消散特性的影响\*

何友辉<sup>1,2</sup>, 陈洪斌<sup>2</sup>, 李 飞<sup>2</sup>, 宋法伦<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院 研究生院, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院 应用电子学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:** 为了有效抑制聚四氟乙烯 (PTFE) 材料表面电荷积聚、进一步提升其沿面耐压性能, 采用射频产生氮等离子体对其表面进行等离子体浸没离子注入。注入过程中改变射频功率、脉宽、脉冲幅值等参数实现对 PTFE 样品表面的不同改性效果。通过测试其注入前后的 X 射线光电子能谱、表面形貌、表面电阻率、表面电位衰减特性、表面陷阱能级及其密度分布, 较为系统地研究了不同注入参数对聚四氟乙烯样品表面成分、表面电荷积聚和消散特性的影响。结果表明: 注入过程中, 氮离子主要通过自身动能促使聚四氟乙烯材料表面分子结构发生断裂和重组来实现表面改性而非通过化学反应引入新成分, 注入氮离子的动能以及数量是决定表面改性效果的主要因素。随着射频源功率增加, 射频源对氮气利用效率得到提升, 其处理效果饱和点由 100 W 射频功率下的 20 cm<sup>3</sup>/min 升至 400 W 射频功率下的 30 cm<sup>3</sup>/min, 相应表面电阻率由 100 W-10 cm<sup>3</sup>/min 条件下的最大值  $3.3 \times 10^{16} \Omega/\text{mm}^2$  降至 400 W-30 cm<sup>3</sup>/min 条件下的最小值  $1 \times 10^{15} \Omega/\text{mm}^2$ , 并且表面电荷消散速度由 6% 增加至 68%, 同时积聚量最多减少了 18.6%。另外, 随着外施脉冲电压由 3 kV-25  $\mu\text{s}$  升至 7 kV-75  $\mu\text{s}$ , 表面电阻率最多下降了 89%, 表面电荷消散速度由 4% 增加至 58%, 积聚量最多减少了 23.7%。进一步分析表明, 经氮离子注入处理的聚四氟乙烯材料表面陷阱能级变浅, 加速了表面电荷脱陷, 而降低的表面电阻率也促进了脱陷的表面电荷沿面传导, 最终使得表面电荷消散加快。

**关键词:** 聚四氟乙烯; 氮离子注入; 表面电荷; 积聚消散; 表面电阻率; 表面陷阱特性

中图分类号: TM214

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202234.220213

## Effect of different nitrogen ion implantation parameters on surface charge accumulation and dissipation characteristics of polytetrafluoroethene

He Youhui<sup>1,2</sup>, Chen Hongbin<sup>2</sup>, Li Fei<sup>2</sup>, Song Falun<sup>2</sup>

(1. Graduate School of China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Applied Electronics, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** To suppress the surface charge accumulation and improve the surface pressure resistance of polytetrafluoroethene (PTFE), the plasma immersion ion implantation was carried out on the surface of PTFE by radio frequency (RF) generation nitrogen plasma. The modification effect of PTFE sample surface was realized by changing RF power, pulse width and pulse amplitude during injection. X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology, surface resistivity, surface potential attenuation characteristics, surface trap energy level and density distribution were measured before and after injection. The effects of different injection parameters on surface composition, surface charge accumulation and dissipation characteristics of PTFE samples were systematically studied. The results show that nitrogen ions can achieve surface modification mainly through their own kinetic energy, rather than introducing new components through chemical reaction. The kinetic energy and quantity of nitrogen ions are the main factors determining the surface modification effect. With the increase of RF source power, nitrogen utilization efficiency of

\* 收稿日期: 2022-08-01; 修订日期: 2022-10-01  
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51907182)  
联系方式: 何友辉, heyuhui20@gcaep.ac.cn。  
通信作者: 宋法伦, songfalun@caep.cn。

RF source is improved, the saturation point of treatment effect increases from 20 cm<sup>3</sup>/min at 100 W RF power to 30 cm<sup>3</sup>/min at 400 W RF power. The corresponding surface resistivity decreases from the maximum value 3.3×10<sup>16</sup> Ω/mm<sup>2</sup> at 100 W-10 cm<sup>3</sup>/min to the minimum value 1×10<sup>15</sup> Ω/mm<sup>2</sup> at 400 W-30 cm<sup>3</sup>/min, the surface charge dissipation rate increases from 6% to 68%. At the same time, the accumulation decreases by 18.6% at most. In addition, when the applied pulse voltage increases from 3 kV-25 μs to 7 kV-75 μs, the surface resistivity decreased by up to 89%, the surface charge dissipation rate increases from 4% to 58%, and the accumulation decreases by 23.7% at most. Further analysis shows that the trap energy level becomes shallow, which accelerates the surface charge debonding, and the reduced surface resistivity promotes the surface charge conduction along the surface of the debonding, and finally accelerates the surface charge dissipation.

**Key words:** polytetrafluoroethene, nitrogen ion implantation, surface charge, accumulate and dissipate, surface resistivity, surface trap characteristic

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种非常重要的聚合物材料, 具有低摩擦系数、高热稳定性、高化学耐受性和高绝缘性等出色的物理和化学性能, 是用于脉冲功率设备中绝缘支撑、真空窗等的主要材料<sup>[1]</sup>。然而, 在高压下, PTFE 材料表面易积聚表面电荷, 引发沿面闪络, 导致脉冲功率设备出现故障, 制约脉冲功率源朝着小型化发展。研究发现, 材料表面电荷的积聚和消散特性对其沿面闪络特性有重要的影响<sup>[1-5]</sup>, 张冠军等人对表面电荷的积聚原理<sup>[6-7]</sup>、消散途径<sup>[8]</sup>和影响其分布的因素<sup>[9-18]</sup>等相关研究进行了总结<sup>[19]</sup>, 认为材料表面特性是影响绝缘材料沿面耐压性能和表面电荷积聚消散特性的重要因素, 这些因素包括表面粗糙度<sup>[9-11]</sup>、表面陷阱特性<sup>[12-14]</sup>、表面电阻率<sup>[15]</sup>、环境温湿度<sup>[16-18]</sup>等。材料表面改性<sup>[20-27]</sup>作为提高绝缘材料真空沿面闪络性能的方法之一, 其对材料的整体物理化学特性基本不造成任何影响, 受到了广泛关注。目前常见的材料表面改性方法有: 表面氟化<sup>[20-22]</sup>、磁控溅射镀膜<sup>[23]</sup>、等离子体表面处理<sup>[24-26]</sup>等。等离子体浸没注入技术<sup>[27-28]</sup>作为一种比较新颖的等离子体表面处理技术, 具有成本低、普适性广等优点, 仅改变材料表面微观结构及电学特性并不改变材料基体结构和整体物理化学性能。

本文采用氮等离子体浸没离子注入技术处理 PTFE 材料样品, 通过对材料表面成分、表面电阻率、表面电位等材料表面特性的变化进行测量分析, 探究注入过程中各参数对表面改性效果的影响以及它们之间的内在联系, 进而分析上述各参数影响表面改性的机制, 为选择合适注入条件提供实验依据。

## 1 实验原理与实验平台

### 1.1 等离子体浸没离子注入系统与样品处理

采用等离子体浸没离子注入系统对样品进行离子注入处理, 由真空系统、射频等离子体系统、高压脉冲电源系统、冷却系统组成。其中, 真空部分由两路机械泵和分子泵组成的抽气通道和圆筒形真空处理室组成, 真空度可达 $2 \times 10^{-3}$  Pa 以上, 不需要经常拆卸和安装的窗口使用金属法兰密封, 而需要经常拆卸和安装的窗口使用橡胶圈密封, 各窗口尺寸统一且为标准型号。射频等离子体系统为顶部射频电感耦合等离子体源, 由中国科学院微电子研究所研制, 工作频率 13.56 MHz, 采用辉光放电的形式产生等离子体。高压脉冲电源最大输出电压为 $\pm 40$  kV, 最大输出电流为 15 A, 脉宽 15~400 μs 范围内可调, 脉冲频率 1~200 Hz 范围内可调, 最大占空比为 1%。

### 1.2 实验材料处理

本实验所用的基体材料是绵阳星瑞机电有限公司生产的 PTFE 样品, 参数为 75 mm×75 mm×2 mm。在进行离子注入处理前, 先将 PTFE 样品依次用无水乙醇和去离子水各进行 10 min 超声清洗, 干燥后将其放置在真空处理室的样品台上。把真空处理室的真空度抽到设定的本底真空度以下, 通过质量流量计通入氮气并控制其流量。随后, 通过手摇闸板阀将真空处理室内的真空度升至约 1 Pa 附近。然后, 启动射频等离子体系统, 待通过真空观察窗看到真空处理室内正常启辉后, 在通过手摇闸板阀将真空处理室内的真空度调整为工作真空度, 启动高压电源, 开始进行等离子体浸没离子注入 (PIII) 实验。

实验过程中: 真空处理室本底真空度 $4 \times 10^{-3}$  Pa, 工作真空度 $8 \times 10^{-2}$  Pa; N<sub>2</sub> 流量 10~40 cm<sup>3</sup>/min; 射频电感等离子体源工作功率 100~400 W; 脉冲高压从-3 kV 到-7 kV 可调, 脉宽从 25 μs 取到 75 μs, 频率 100 Hz, 其电流和电压分别使用罗氏线圈和电阻分压器连接示波器测量; 离子注入处理时间固定为 1 h。

将实验所用 PTFE 样品分为 29 组, 每组在不同条件下进行处理。具体处理条件见表 1。

表 1 实验样品的处理条件

Table 1 Treatment conditions of experimental samples

No.	voltage/kV	pulse width/ $\mu$ s	power/W	processed time/h	nitrogen flow/( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )
1~5	3	50	200	1	10~40
6~10	5	50	200	1	10~40
11~15	7	50	200	1	10~40
16~17	3	25,75	200	1	20
18~9	5	25,75	200	1	20
20	7	25	200	1	20
21~25	5	50	100	1	10~30
26~29	5	50	400	1	10~40

## 2 聚四氟乙烯材料表面化学成分与形貌分析

### 2.1 X 射线光电子能谱分析

#### 2.1.1 聚四氟乙烯材料表面 XPS 全谱分析

使用美国 Thermo Fischer 公司生产的 X 射线光电子能谱仪对氮离子注入处理前后 PTFE 样品表面化学元素组成和成分变化进行分析, 仪器型号 Thermo Scientific K-Alpha+, 分析室的真空度大约为  $5 \times 10^{-9}$  Pa。X 射线源为单色化 AlK $\alpha$  源 (Mono AlK $\alpha$ ), 能量 1486.6 eV, 工作电压 15 kV, 束流 15 mA, 分析器扫描模式 CAE, 仪器功函数 4.2 eV。

进行全谱扫描时, 通能为 100 eV, 步长 1 eV; 而进行窄谱扫描时, 通能为 50 eV, 步长 0.05 eV。测试条件设置为: 进行 6 次循环的信号累加, 以 C1s(284.60 eV) 结合能作为能量标准进行荷电校正。

氮离子注入 PTFE 表面后, 表面的主要元素仍然为 C 元素 (对应的结合能为 282.6~292.7 eV) 和 F 元素 (对应的结合能为 685.1~688.9 eV), 注入元素 N 元素 (对应的结合能为 397.0~402.2 eV) 的吸收峰几乎不可见。不同处理条件下, 聚四氟乙烯的表面 XPS 全谱示意于图 1 中, 图 1(a), (b), (c) 展示了不同外加电压幅值对全谱的影响, 图 1(d), (e) 展示了射频源功率的影响, 图 1(f) 展示了脉冲宽度的影响。具体来说, 随着处理过程中射频源功率、脉冲电压幅值与宽度的增加, PTFE 表面 C 含量相对比例下降而 F 相对含量上升并伴随着 O 元素等其他元素相对含量的下

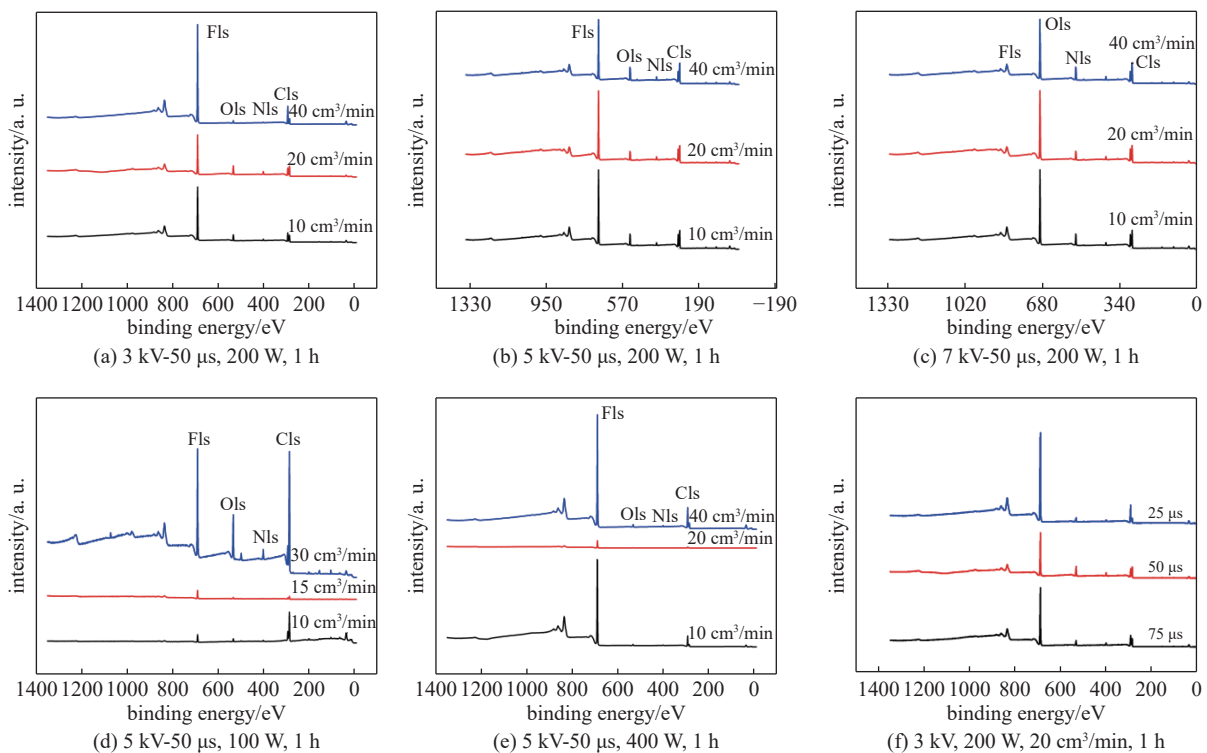


Fig. 1 Full spectrum of XPS on PTFE surface under different treatment conditions

图 1 不同处理条件下的 PTFE 表面 XPS 全谱

降。初步分析,造成该现象的原因是射频功率、脉冲电压幅值与宽度等参数增加后,入射 PTFE 表面的氮离子数目与能量大幅上升,使得 C—C 结构断裂,表面形成 CF<sub>3</sub> 等基团所致。

### 2.1.2 聚四氟乙烯材料表面 C 元素 XPS 分析

有机化合物中的 C 原子最多可以与周围 4 个原子键合,可以形成 C 链、C 环以及与 N, O, F, H 等元素形成单键或双键等结构,影响有机化合物的表面物理性能以及电性能。分析氮离子注入前后 PTFE 样品表面 C 元素各种状态结构的含量及其所占比例的变化,对探究氮离子注入处理使 PTFE 表面电性能和表面电荷积聚、消散特性改变机制具有重要意义。

在各样品的 C 元素 XPS 能谱中, C—C 结构 (对应的结合能为 284.8 eV)、CF 结构 (对应的结合能为 289.8 eV)、CF<sub>2</sub> 结构 (对应的结合能为 292.0 eV) 和 CF<sub>3</sub> 结构 (对应的结合能为 293.7 eV) 分别具有不同的峰值强度。一般来说,随着氮离子注入强度的增加, C—C 结构断裂并加速向 CF, CF<sub>2</sub> 与 CF<sub>3</sub> 等结构转化,造成 CF<sub>2</sub> 等基团相对含量上升与 C—C 结构相对含量下降。上述基团含量的差异可以反映各个参数的改变对 PTFE 的改性效果的影响,表面基团的含量示于表 2 中。

表 2 离子注入处理前后 PTFE 样品表面 C 元素各状态所占比例  
Table 2 Radicals and proportion of C elements in PTFE sample surface before and after ion implantation

sample number	processing parameters	proportion of C element/%					
		CF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub>	CF	C=O	C—O	CF <sub>3</sub>
1	3 kV-50 μs, 10 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	0.00	44.02	1.29	8.62	7.44	37.45
2	3 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	1.36	25.90	1.05	11.65	14.17	42.38
3	3 kV-50 μs, 40 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	5.31	61.34	1.50	2.51	3.48	23.41
4	5 kV-50 μs, 10 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	0.85	26.14	0.40	8.09	9.00	53.73
5	5 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	0.33	43.08	0.44	9.72	8.27	37.78
6	5 kV-50 μs, 40 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	1.32	23.05	0.13	8.81	9.06	62.07
7	7 kV-50 μs, 40 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	2.19	67.94	3.44	2.79	7.46	21.13
8	7 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min, 200 W, 1 h	1.61	63.03	2.68	4.75	5.01	21.69
9	7 kV-50 μs, 10 cm <sup>3</sup> /min <sup>3</sup> , 100 W, 1 h	2.17	57.36	5.34	7.60	6.55	25.69
10	3 kV-25 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min, 100 W, 1 h	1.03	41.13	1.80	11.19	8.81	37.74
11	3 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min, 100 W, 1 h	2.10	59.95	1.94	9.26	8.62	16.33
12	5 kV-50 μs, 10 cm <sup>3</sup> /min, 100 W, 1 h	1.08	19.59	2.01	5.76	10.72	64.25
13	5 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min <sup>3</sup> , 100 W, 1 h	0	20.68	0.14	9.87	5.86	61.92
14	5 kV-50 μs, 40 cm <sup>3</sup> /min <sup>3</sup> , 100 W, 1 h	0.00	10.84	1.18	4.78	10.12	72.34
15	5 kV-50 μs, 10 cm <sup>3</sup> /min <sup>3</sup> , 400 W, 1 h	3.34	66.43	3.01	5.65	4.98	9.53
16	5 kV-50 μs, 20 cm <sup>3</sup> /min <sup>3</sup> , 400 W, 1 h	3.69	50.59	3.67	10.84	10.70	17.97
17	5 kV-50 μs, 40 cm <sup>3</sup> /min, 400 W, 1 h	4.97	61.31	2.32	7.93	3.93	19.92

具体来说,在通入不同流量的氮气时,PTFE 表面改性效果有所不同,如图 2 所示,当外加电压为 5 kV 时,处理效果在氮流量为 20 cm<sup>3</sup>/min 时达到饱和,而后随着氮流量增加效果反而有所下降,此时,PTFE 表面 CF<sub>2</sub> 结构比例为 43.1%。而氮气流量为 40 cm<sup>3</sup>/min 时该比例是 23.1%,与 10 cm<sup>3</sup>/min 条件下的 26.1% 相近,这时 N 离子过饱和,导致其对表面的破坏作用大于其推动表面改性的作用。

另外,这一特性还受到脉冲电压幅值的影响,如脉冲电压幅值为 7 kV 时,不同氮气流量的处理效果基本一致,与其他电压组的情形截然相反。此时,CF<sub>2</sub> 结构相对含量由低电压下 33% 的平均含量升到 63% 附近,C—C 含量由低电压下的 45% 平均值降至 20% 左右,同时 C—O 与 C=O 等基团总含量也由低电压下的 20% 降至 10% 左右,初步认为是表面发生打火现象导致表面出现较为严重的损坏所致。

而且,随着射频功率提高,N 离子动能大幅增加,其处理效果也显著增强,如图 3(d),(e),(f) 所示。在 400 W 射频功率的条件下,相比 100 W 功率各组,CF<sub>2</sub> 平均比例由 17% 增加至 60% 左右,C—C 比例由平均 66% 降至 16%。

另外,随着脉宽增加,处理效果也有所提升,如图 3(a),(b),(c) 所示。在 3 kV-75 μs 的处理条件下相比 3 kV-25 μs,

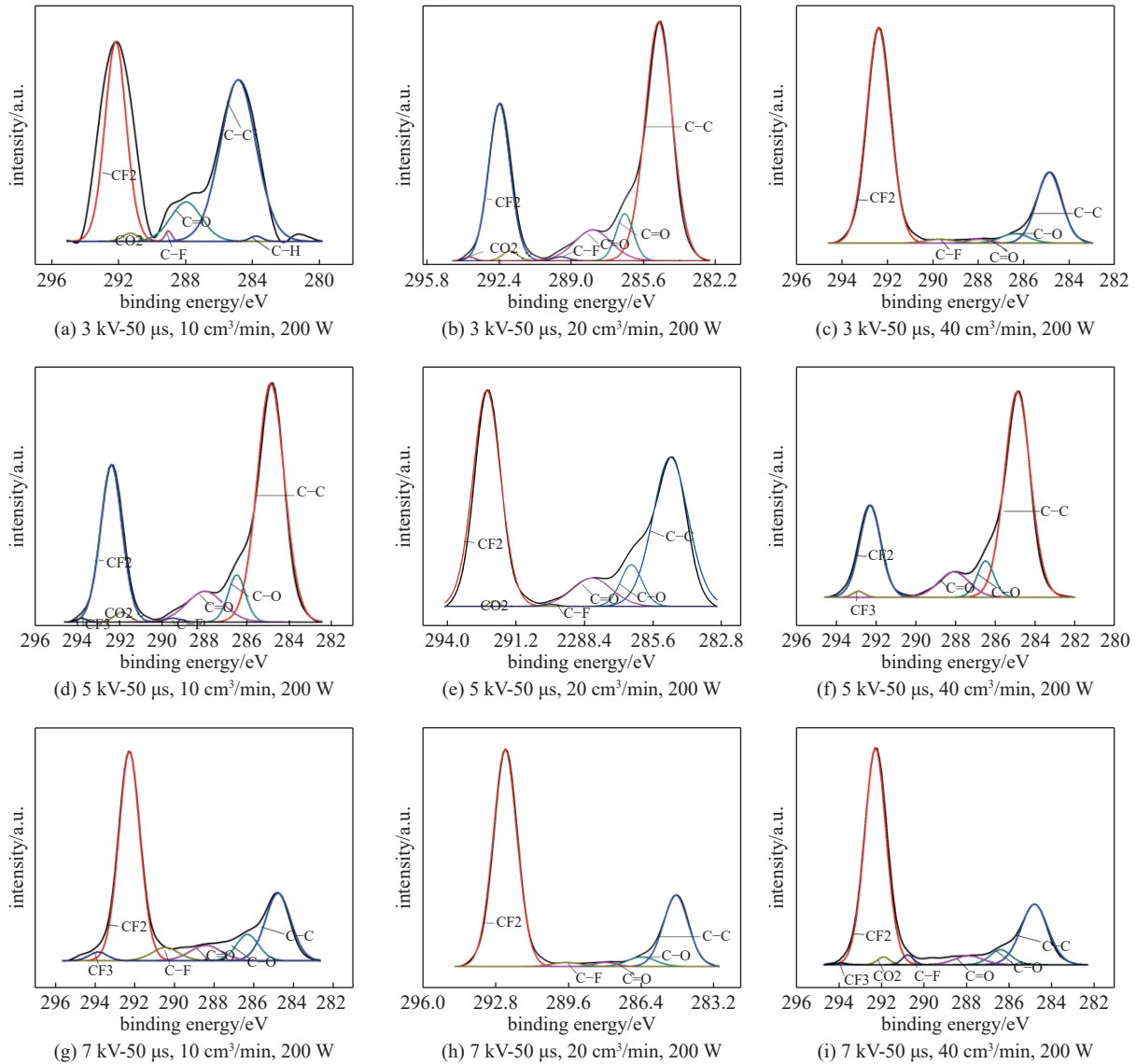


Fig. 2 XPS C spectra of PTFE surface under different pulse voltage and nitrogen flow

图 2 不同脉冲电压与氮气流量处理下的 PTFE 表面 XPS C 谱

CF<sub>2</sub> 结构比例由 41% 增加至 60%，同时，C—C 键峰值强度随着脉冲宽度增长也有减弱，由 38% 降至 16%。

分析认为，随着脉冲电压的宽度与幅值升高，N 离子得到充分加速，其入射 PTFE 表面初始动能大大增加。加速了 C—C 的断裂，促进了断链后 C—自由基与 F 原子结合过程，使 CF，CF<sub>2</sub>，CF<sub>3</sub> 结构含量都有所增加，这也是部分 CF<sub>2</sub> 结构转化为 CF 和 CF<sub>3</sub> 结构后，其占比反而上升的原因。同时在处理过程中，C=O 键也获得能量并发生反应，O 原子从中释放并形成 O<sub>2</sub>，C=O 键的含量和占比随着射频功率的增加而有所降低。

### 2.1.3 聚四氟乙烯材料表面 N 元素 XPS 分析

N 元素是本次离子注入处理过程中的注入元素，但在之前的全谱分析中已经发现其含量十分稀少微弱并且主要以 N<sub>2</sub> 分子形式存在于样品表面，如图 4 所示。

氮离子注入处理前后，N 元素峰值强度基本无变化，甚至还随着射频功率、脉冲电压、脉宽以及氮流量的增长，其含量呈现出了一定的下降趋势，其主要原因是未处理的 PTFE 样品表面由于其长时间放置于大气环境中，吸附空气中的 N<sub>2</sub> 分子而出现 N 元素，在离子注入处理过程中，PTFE 表面吸附的 N<sub>2</sub> 分子获得能量从而脱附，导致 PTFE 样品表面 N 元素含量降低。氮离子注入的主要作用是通过其携带的能量使 PTFE 样品表面结构发生变化，而非引入新的成分以改变其表面成分组成。

## 2.2 聚四氟乙烯表面形貌分析

采用飞纳公司的 Phenom LE 型扫描电子显微镜设备对处理后的 PTFE 表面形貌进行观察。仪器主要性能指标

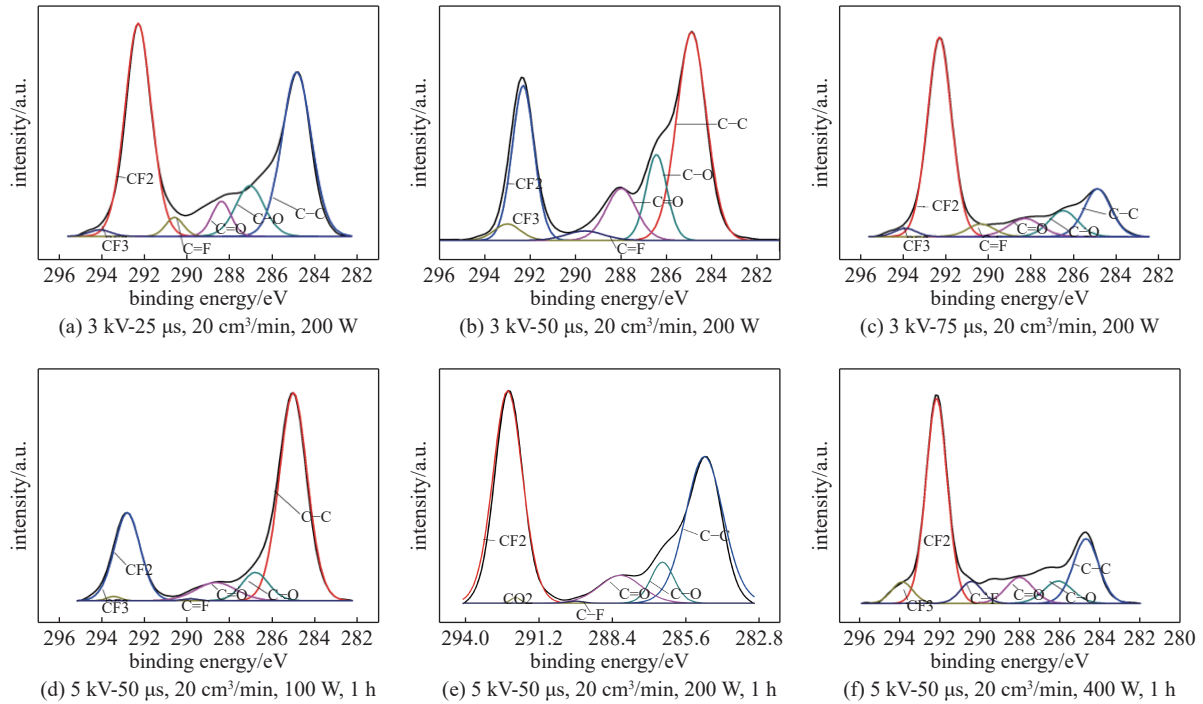


Fig. 3 XPS C spectra of PTFE surface treated with different RF source power and pulse voltage widths

图 3 不同脉冲宽度处理和射频功率下的 PTFE 表面 XPS C 谱

如下:分辨率为 2.5 nm(15 kV);加速电压为 5 kV;束流为 12 pA~100 nA;放大倍数为 12~200 000。

首先是不同射频功率处理的 PTFE 表面形貌(其他处理条件为:5 kV-50 μs 脉冲电压、1 h 处理时间、20 cm<sup>3</sup>/min 氮气流量),结果如图 5(a), (b), (c) 所示。随着射频功率提升,样品表面趋于平整、表面岛状结构大幅减少、表面改性效果显著增加,这些特点与 XPS 结果十分吻合。

接着,在具有不同幅值脉冲电压作用下的 PTFE 表面形貌,其他处理条件为:200 W 射频功率、1 h 处理时间、20 cm<sup>3</sup>/min 氮气流量,如图 5(d), (e), (f) 所示。此时,PTFE 表面也基本呈现一个随着脉冲电压幅值升高,表面岛状结构减少而趋于平整。

最后是不同氮流量处理下 PTFE 表面形貌,其他处理条件为:脉冲电压 5 kV-50 μs、1 h 处理时间、200 W 射频功率,如图 5(g), (h), (i) 所示。不难发现,氮气流量对 PTFE 离子注入效果并非线性而是在 20 cm<sup>3</sup>/min 达到饱和,此时 PTFE 表面最为平整且岛状结构也最少。往后随着氮气流量增加处理效果反而有所下降,该现象可能是在给定射频功率下,射频源电离氮气速度一定,而未被射频源电离的氮气在靶台附近积聚阻碍已经电离的氮离子向靶台运动所致。

### 3 聚四氟乙烯材料表面电性能分析

#### 3.1 聚四氟乙烯材料表面导电性

表面电导率反映了表面电荷在材料表面上进行迁移的能力,与绝缘材料表面电荷消散特性有着非常重要的关系。材料表面结构和成分的变化都会引起表面电阻率的变化。研究 PTFE 表面电阻率随氮离子注入实验条件的变化关系,有助于进一步探究氮离子注入处理对 PTFE 表面电荷积聚和消散特性产生的影响机制。

##### 3.1.1 表面电阻率测试装置及方法

材料的表面电阻和体电阻之间为并联关系,在材料导电时两者同时发挥作用,而三电极法则能有效分离两者,是常用的测量材料表面电阻率方法。

测量表面电阻率时,高压电极与高阻计的接地端相连,环形电极与高阻计的高压端相连,保护电极与高阻计的测量端相连,测量电流由环形电极到保护电极从测试样品的表面流过,测得样品的表面电阻率为

$$\rho_s = 2\pi R_s / \ln \frac{d_2}{d_1} \quad (1)$$

式中:  $R_s$  为高阻计直接测得的材料表面电阻;  $d_1$  为保护电极的直径;  $d_2$  为环形电极的内径。

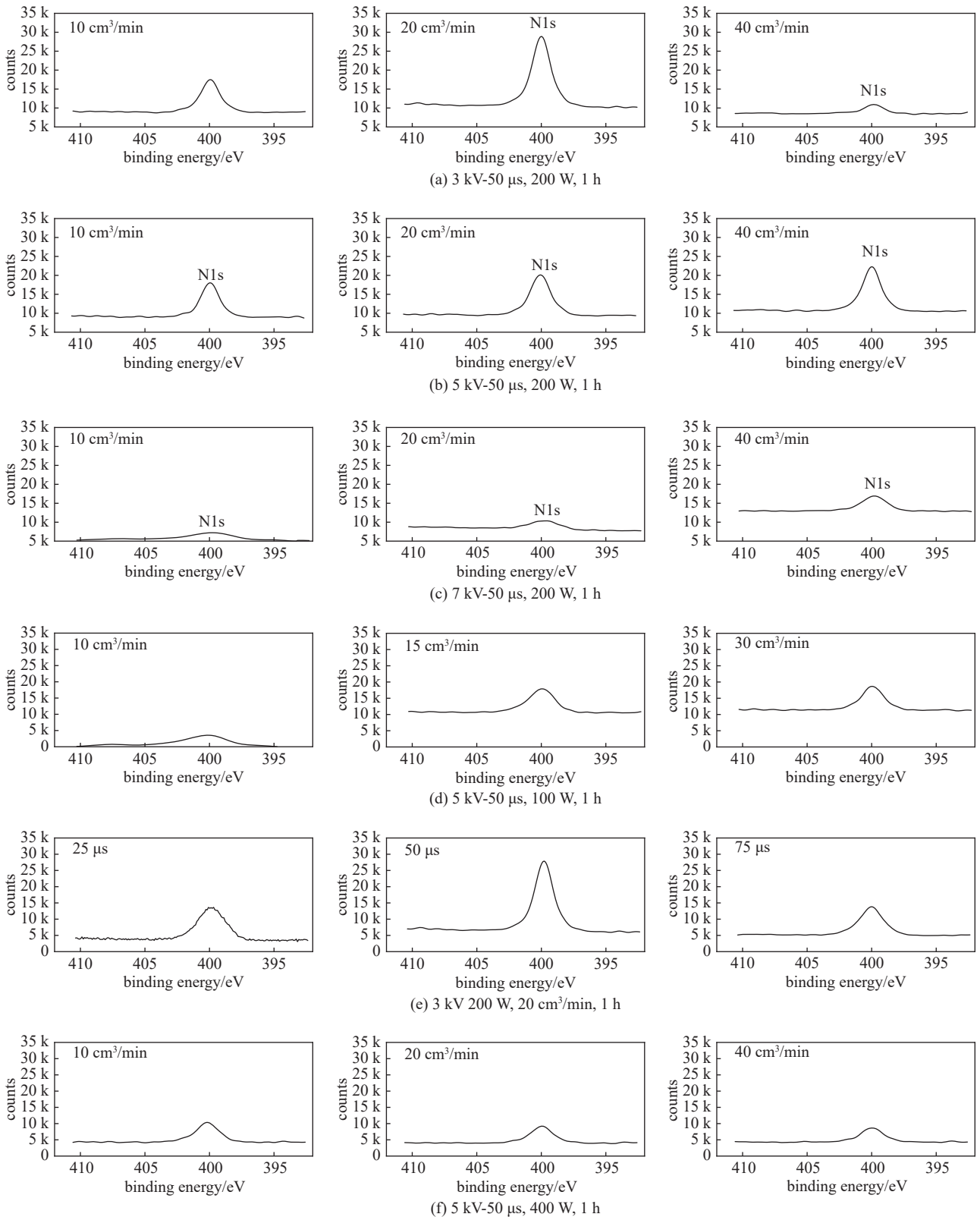


Fig. 4 XPS N spectra of PTFE surface under different treatment conditions

图4 不同处理条件下的PTFE表面XPS N谱

使用美国 Keithley 公司生产的高电阻率仪与 8009 标准电极对氮离子注入处理前后 PTFE 样品表面电阻率进行测定, 高电阻率仪型号为 6517b, 8009 标准电极组成的三电极系统与测试 PTFE 样品均放置于屏蔽盒中, 以避免外界电磁环境的干扰。测试电压范围设定为+400 V, 由于测试样品表面电阻极大, 测试时通过的电流极小约为 pA 量级, 极易受到减小光生电流以及其他杂电流 (pA 量级) 干扰。为此, 本次测试每过 15 s 改变外加电压极性进行交替

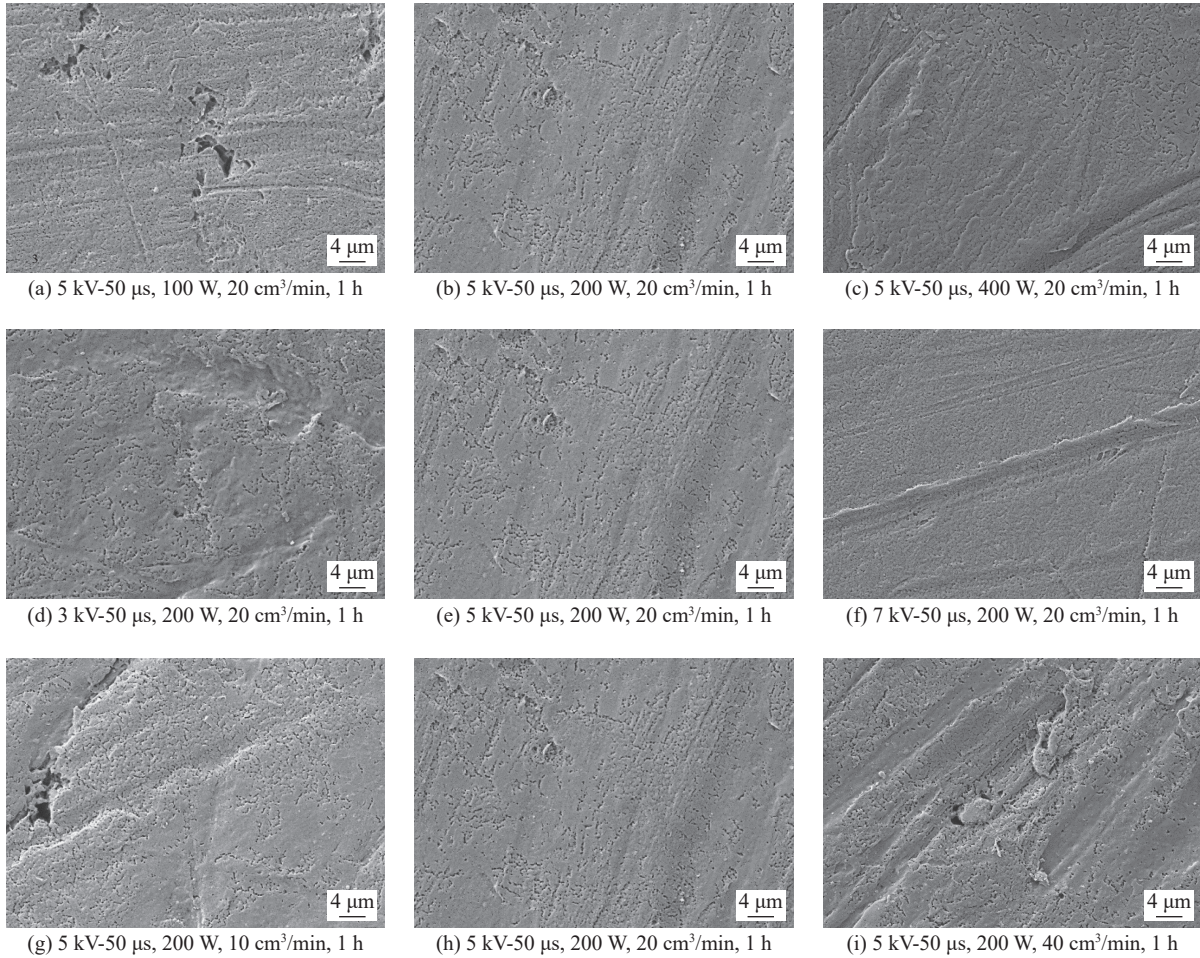


Fig. 5 Surface morphology of PTFE under different nitrogen flow treatments

图 5 不同氮气流量处理下的 PTFE 表面形貌

充电, 一共 6 次, 约 90 s 后测试结束, 实现对背景电流的过滤, 对同一个样品取进行多个放置方向的测试以进一步减小误差。测量中, 通过空调和干燥剂分别将腔体内的温度和相对湿度控制在 20 °C 和 40% 左右。

测量结果示意图 6 中, 从图 6(a) 可以看出, PTFE 表面电阻率随氮气流量增加而呈现一个先降低而后上升的趋势。例如在 200 W 射频功率处理下, 氮气流量的处理效果在 20 cm<sup>3</sup>/min 附近达到饱和, 此时表面电阻由未处理时  $1.14 \times 10^{17} \Omega/\text{mm}^2$  降至  $6 \times 10^{15} \Omega/\text{mm}^2$ , 下降了两个数量级。另外, 随着射频功率增加到 400 W, 射频源对氮气电离效率提升, 表面电阻率进一步下降至  $1 \times 10^{15} \Omega/\text{mm}^2$  附近, 对应的氮气流量的处理效果饱和点也由 200 W 下的 20 cm<sup>3</sup>/min 增加至 30 cm<sup>3</sup>/min 附近。

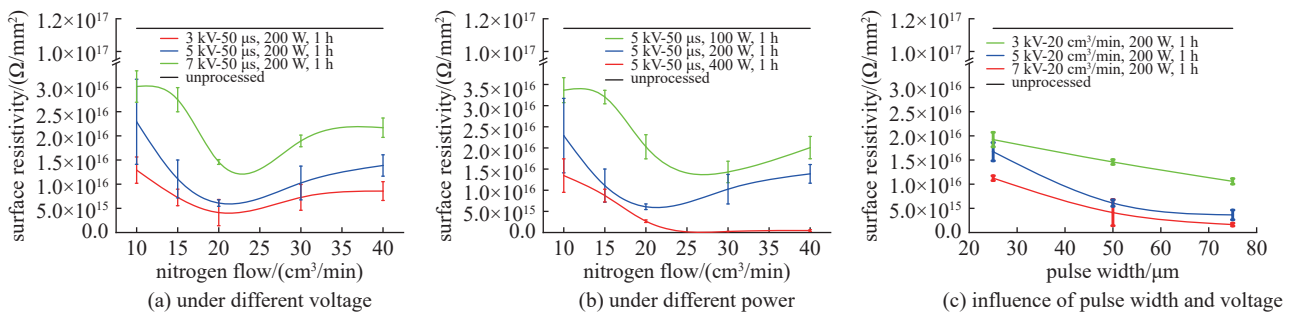


Fig. 6 Effect of different treatment conditions on the surface resistivity of PTFE samples

图 6 不同处理条件对 PTFE 样品表面电阻率的影响

PTFE 表面电阻随氮气流量改变而变化的特性还受到脉冲电压幅值的影响。如图 6(b) 所示, 高幅值的脉冲电压下的 PTFE 表面电阻率不仅较对应的低压组高, 而且氮气流量对 PTFE 表面电阻率有着更为显著的影响, 例如在 7 kV 时, 随着氮气流量改变, 表面电阻最多由  $3 \times 10^{16} \Omega/\text{mm}^2$  降至  $1.3 \times 10^{16} \Omega/\text{mm}^2$ , 下降了约 60%。



另外随着脉冲宽度增加,表面电阻率有一定下降,如图6(c)所示。其中5 kV电压下,下降最明显,由 $1.67 \times 10^{16} \Omega/\text{mm}^2$ 降至 $3.65 \times 10^{15} \Omega/\text{mm}^2$ ,下降了约70%;而当脉冲电压幅值增加时,表面电阻率却有所上升,尤其是脉冲电压增加7 kV附近时,表面电阻率有明显增加,初步分析认为高压造成表面“打火”现象所致。

### 3.2 聚四氟乙烯材料表面电荷积聚与消散特性

PTFE表面通过阴极表面场致发射、金属、绝缘材料和气体之间形成的三结合点的局部放电、介质夹层极化,绝缘材料电导率不均匀或非线性、表面金属微粒以及由宇宙射线等引起的气体电离等途径积聚表面电荷。电荷在表面积聚的同时,也存在消散行为。这些积聚的表面电荷不仅改变绝缘子的表面电场,引起局部电场畸变和增强,还能够成为引发真空沿面闪络过程的“种子电荷”,对真空沿面闪络的起始阶段与电子倍增过程产生影响。

#### 3.2.1 测量方法

采用有源静电探头法测量表面电位,样品表面电位与表面电荷密度关系可以由如下简化电容模型求得

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_s \quad (2)$$

式中: $\sigma$ 为表面电荷密度; $V_s$ 为氧化铝陶瓷样品表面电位。最终实现对表面电荷进行定量测量。

依据上述方法研制和搭建了一套表面电位测量平台,主要由有机玻璃腔体、高压充电系统(包括一个TD2202高压直流源和一个直径1 mm且曲率半径为100  $\mu\text{m}$ 的高压放电针以及一个尺寸为100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 5 mm的安装于样品台上并接地的金属铜板电极)、运动系统(包括xy方向移动导轨、金属方形样品台和一个群英联机运动控制箱)、表面电位测试系统(包括一个Trek Model 341B静电计可以实现最高+20 kV的表面电位测量,其工作温度0~40  $^{\circ}\text{C}$ ,测量最大误差 $\pm 0.1\%$ ,反应灵敏度20  $\mu\text{s/kV}$ )、一个配套静电探头(3455ET)、数据采集系统(包括一个NI-MSB6008数据采集卡和一台笔记本电脑)组成。

开始前,调整放电针尖和静电探头与放置于板电极上的待测PTFE样品上表面间垂直距离分别为2, 5 mm,以促进电晕放电并防止静电探头因高压击穿而损坏。之后,开启静电计高压输出并对静电计电位进行归零校正。而后用无水乙醇清洁样品表面并借助移动导轨和样品台将样品移至静电探头下方进行表面电位测量,确保其充电前的表面电位低于 $\pm 10$  V,最后将PTFE样品和板电极移至高压放电针下方,启动高压源进行电晕充电,充电电压为+5 kV,充电时间1 min。充电完毕后,关闭高压源,通过运动控制箱将PTFE样品和板电极移动到静电探头正下方,对其表面电位进行离线测量。高压放电针尖与静电探头中心的水平距离为20 cm,PTFE样品和板电极通过运动控制箱在移动导轨上从高压放电针正下方移至静电探头正下方耗时3 s。对PTFE样品表面中心电位进行30 min的连续测量,数据采集系统每隔1 s采集一次PTFE样品表面电位值,并将其储存在计算机中。整个高压充电和表面电位测量过程中,将有机玻璃腔体密封,温度通过空调控制在20  $^{\circ}\text{C}$ 左右,相对湿度通过干燥剂控制在40%左右,在有机玻璃腔内放置一个TESTO 608-H1型温湿度表以监测其中的温湿度情况。

为了比较不同PTFE表面的表面电荷消散程度,将PTFE的表面中心电位衰减比率定义为

$$\Delta = \frac{V_0 - V_t}{V_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $V_0$ 为初始时刻的表面电位; $V_t$ 为消散 $t$ 时刻的表面电位。

#### 3.2.2 PTFE表面电荷消散特性与积聚

与表面电阻率变化规律类似,PTFE表面中心电位30 min衰减比率随氮气流量增加而呈现一个先增加而后有所下降的趋势,如图7(a), (b), (c)所示。例如,在200 W射频功率处理下,氮气流量的处理效果饱和点在25  $\text{cm}^3/\text{min}$ 附近,此时衰减比率由未处理时的3.3%增加至58%。并且随着射频功率提高,射频源对氮气电离效率大幅提升,衰减比率有所提高,最高由100 W下27%增加至400 W下的68%,同时对应的氮气流量的处理效果饱和点也由100 W下的25  $\text{cm}^3/\text{min}$ 增加至40  $\text{cm}^3/\text{min}$ 附近。过剩氮气对注入过程中氮等离子体的扰动可能是氮气过饱和后PTFE表面改性效果随流量增加反而下降的原因。

另外,随着脉冲电压增加,衰减比率先有所增加而后大幅下降,如图7(d), (e), (f)所示。这种现象在氮气流量30  $\text{cm}^3/\text{min}$ 时最为明显。此时,先是随着脉冲电压由3 kV增至5 kV,衰减比率由13%提升至58%,而后随着脉冲电压升至7 kV,衰减比率又降至15%。同时脉冲电压增加也使得氮气流量对衰减比率的影响也呈现出一个先增强而后减弱的趋势。初步分析认为,是高压打火造成表面损坏所致。

最后,随着脉冲宽度增加,衰减比率也有明显增加,如图7(g)所示。最明显的结果出现在5 kV时,随着脉宽翻

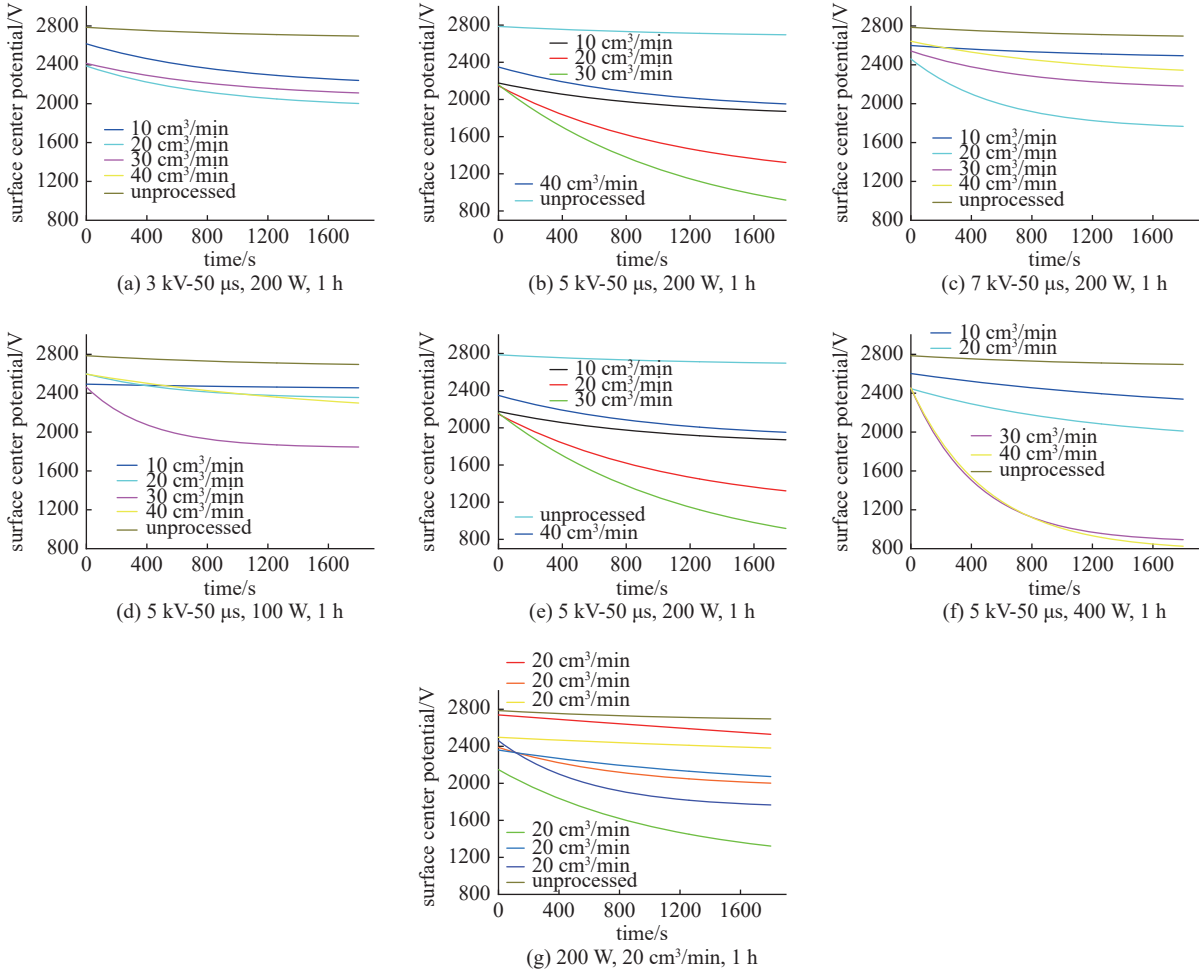


Fig. 7 Attenuation characteristics of central potential on PTFE surface under different treatment conditions

图 7 不同处理条件下的 PTFE 表面中心电位衰减特性

倍, 衰减比率由 6% 增加至 38%。

根据上述表面电位消散曲线中 0 时刻的各 PTFE 表面中心电位可以由式(4)计算得出表面积聚电荷面密度。从图 7 各曲线起点位置可以看出, 表面电荷积聚量与表面改性效果相对应, 表面改性效果越好, 表面电荷积聚量越少。如在图 7(d), (e), (f) 中, 随着外加电压幅值上升, 表面改性效果先是逐渐增强后因打火而明显变差, 表面电荷积聚电位也同样表现出了类似的变化趋势。

### 3.3 聚四氟乙烯材料表面陷阱能级分布

为了计算表面陷阱分布, 依据等温衰减模型有如下关系

$$J(t) = \frac{d\sigma_s(t)}{dt} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \frac{dU_s(t)}{dt} \quad (4)$$

式中:  $\varepsilon_0$  为真空介电常数;  $t$  为 PTFE 样品表面电位衰减时间。  $\varepsilon_r$  为材料的相对介电常数, PTFE 取  $\varepsilon_r=2.55$ ;  $d$  为 PTFE 样品的厚度, 本实验中  $d=2 \text{ mm}$ ;  $U_s(t)$  为 PTFE 样品表面中心电位

$$\begin{cases} E_t = kT \ln(\gamma t) \\ J(t) = \frac{edkT}{2t} f_0(E_t) N_t(E_t) \end{cases} \quad (5)$$

式中:  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为热力学绝对温度, 本实验中  $T=290 \text{ K}$ ;  $\gamma$  为电子振动频率, 参照相关文献将其设置为  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ;  $e$  为电子电荷量;  $f_0(E_t)$  为电子陷阱的初始占有概率, 参照相关文献将其设置为  $1/2$ ;  $N_t(E_t)$  为与陷阱能级  $E_t$  对应的陷阱密度。

根据公式(4)和(5), 求得 PTFE 样品表面陷阱密度  $N_t(E_t)$  为

$$N_t(E_t) = \frac{4\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed^2 kT} \frac{tdU_{s(t)}}{dt} \quad (6)$$

通过公式(6),即可根据 PTFE 样品表面中心电位衰减曲线计算出 PTFE 样品表层陷阱能级和密度分布,从而获得其表面陷阱特性,不同改性条件下的表面陷阱分布计算结果示意于图 8 中。

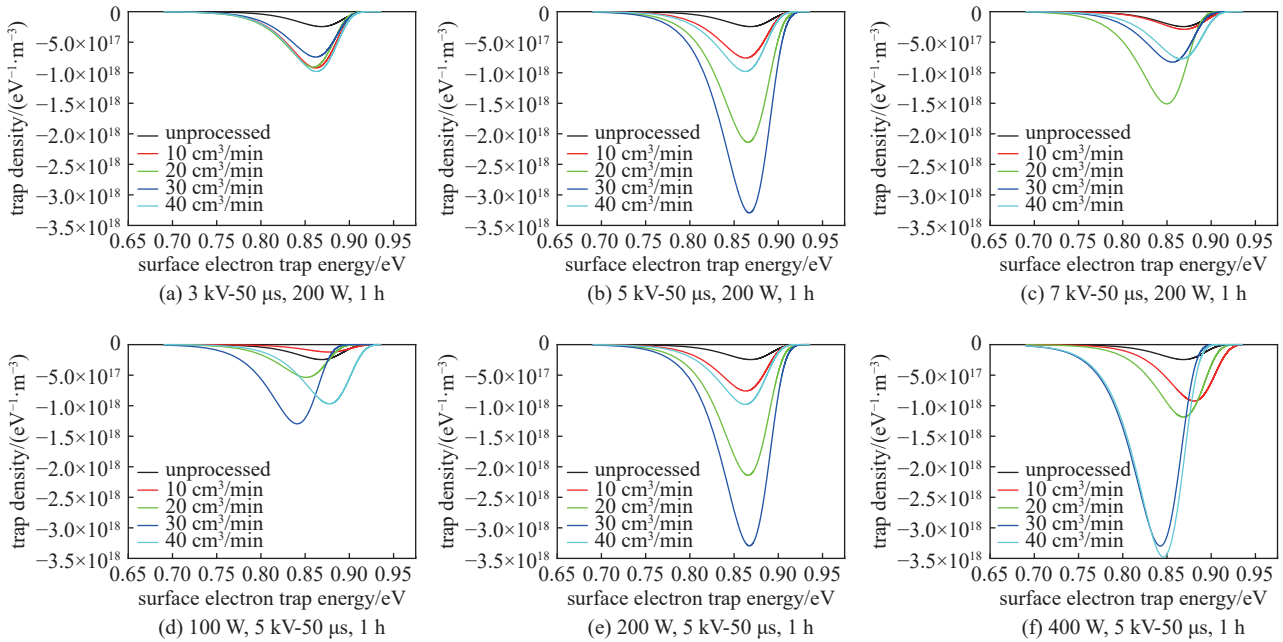


Fig. 8 Distribution characteristics of traps on PTFE surface under different treatment conditions

图 8 不同处理条件下的 PTFE 表面陷阱分布特性

从图 8 可以看出, PTFE 样品表面陷阱能级随着氮气流量增长而呈现出先出现大量浅陷阱,而后向深陷阱转化,整体数量的变化呈现先增加后下降的趋势。相较于未处理的样品,经不同氮气流量离子注入处理 1 h 后,表面陷阱能级由最高 0.878 eV 降至最低 0.85 eV,这种变化使得 PTFE 样品的表面电荷更容易脱陷,促进了表面电荷的消散过程。另外,随着射频功率提升,脉冲电压幅值与脉宽的增加,表面陷阱也更多地朝浅陷阱转化并且数量大大增加。

结合 XPS 对 PTFE 样品表面成分和结构变化分析,可以发现:氮离子注入使 PTFE 样品表面发生断链、脱氟、重组等变化的同时,也使其表面相对于未处理的 PTFE 样品表面多出了大量的物理缺陷。无论是新转化形成的 CF, CF<sub>3</sub> 结构,还是表面多出的大量物理缺陷,其相对于原本规则、致密的 PTFE 样品表面都有着较低的陷阱能级,这使得氮离子注入处理过后的 PTFE 样品表面整体陷阱能级变浅,被陷阱捕获的表面电荷只需要更低的能量即可脱陷逃逸,并凭借经注入处理降低了的表面电阻率,迅速经 PTFE 表面传导并消散,加快了表面电荷的消散速率,反映在电位衰减曲线中为表面电位衰减速率加快(图 8)。PTFE 样品表面整体陷阱能级变浅的另一个后果就是对表面电荷的保留能力下降,这也解释了 PTFE 表面中心电位经 30 min 衰减后趋向的稳定值随射频功率、脉冲电压幅值和脉宽增长而降低的原因。

#### 4 结 论

本文利用 XPS 分析、SEM 照相、三电极测量表面电阻以及等温表面电位衰减等手段,综合研究了脉冲电压幅度、幅值、氮气流量以及射频功率等关键氮离子注入参数对 PTFE 表面改性的影响,发现各个影响因素对 PTFE 表面改性效果的影响之间并非独立,而是存在着某种耦合关系。初步分析认为,一方面,随着射频功率的提高,射频源对氮气利用率增加,入射 PTFE 表面的有效氮离子数量大幅增加,表面改性效果大幅增强,相应的氮气流量处理效果饱和点也有所增加;另一方面随着脉冲电压幅值与宽度增加,氮粒子动能固然增加,但其对改性效果的影响并非如预期那样有所增强,而是先增加而后因打火等不利因素而处理效果大打折扣,分析可能是打火现象产生的高能粒子对表面造成了严重损伤,使得表面改性效果大幅下降。然而通过提高脉冲宽度却不易造成打火现象,此时入射氮离子能量具有“适宜”的能量,随着其能量增加,改性效果有显著提升。进一步分析表明,上述因素影响 PTFE 表面电性能的机制是:高能量的氮离子通过对 PTFE 表面撞击形成了大量浅陷阱能级,这些表面陷阱在一定的条件下又很容易俘获电荷并将其释放出来,增加射频源功率与脉宽能有效降低原有陷阱能级并大幅增加其数量,使得表面传导电流大幅增加,电荷衰减加快,宏观也就表现为表面电导大幅提升。而过高电压与氮气流量造成浅陷阱数量大幅减少并向深陷阱转化,是导致表面改性效果下降的深层次原因之一。

本研究对于选择合适的 PTFE 氮离子注入条件, 提高氮注入改性效果具有积极的指导意义。

**致 谢** 感谢中国工程物理研究院应用电子学研究所给予的指导和帮助。

#### 参考文献:

- [1] 谢苏江. 聚四氟乙烯的改性及应用[J]. *化工新型材料*, 2002, 30(11): 26-30. (Xie Sujiang. Modifying of poly (tetrafluoroethylene) and its application[J]. *New Chemical Materials*, 2002, 30(11): 26-30)
- [2] 汪汎, 邱毓昌, 张乔根, 等. 表面电荷积聚对绝缘子沿面闪络影响的研究[J]. *中国电力*, 2002, 35(9): 52-55. (Wang Feng, Qiu Yuchang, Zhang Qiaogen, et al. Study on influence of surface charge accumulation on flashover of insulator[J]. *Electric Power*, 2002, 35(9): 52-55)
- [3] Kumara S, Serdyuk Y V, Gubanski S M. Simulation of surface charge effect on impulse flashover characteristics of outdoor polymeric insulators[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(6): 1754-1763.
- [4] Kato K, Kato H, Ishida T, et al. Influence of surface charges on impulse flashover characteristics of alumina dielectrics in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2009, 16(6): 1710-1716.
- [5] Du B X, Xiao Meng. Influence of surface charge on DC flashover characteristics of epoxy/BN nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, 21(2): 529-536.
- [6] Yan Ping, Shao Tao, Wang Jue, et al. Experimental investigation of surface flashover in vacuum using nanosecond pulses[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2007, 14(3): 634-642.
- [7] Ma Guoming, Zhou Hongyang, Li Chengrong, et al. Designing epoxy insulators in SF<sub>6</sub>-filled DC-GIL with simulations of ionic conduction and surface charging[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(6): 3312-3320.
- [8] Kindersberger J, Lederle C. Surface charge decay on insulators in air and sulfurhexafluorid—part I: simulation[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2008, 15(4): 941-948.
- [9] Yamamoto O, Takuma T, Fukuda M, et al. Improving withstand voltage by roughening the surface of an insulating spacer used in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2003, 10(4): 550-556.
- [10] 郎艳, 王艺博, 苏国强, 等. 表面粗糙度对有机玻璃材料真空沿面闪络特性的影响[J]. *高电压技术*, 2015, 41(2): 474-478. (Lang Yan, Wang Yibo, Su Guoqiang, et al. Influence of surface roughness on vacuum flashover characteristics of PMMA[J]. *High Voltage Engineering*, 2015, 41(2): 474-478)
- [11] Guo Baohong, Sun Guangyu, Zhang Shu, et al. Mechanism of vacuum flashover on surface roughness[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52: 215301.
- [12] 吕金壮. 氧化铝陶瓷的陷阱分布对其真空中沿面闪络特性的影响[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2003: 66-74. (Lv Jinzhuang. The influence of trap distribution of alumina ceramics on the surface flashover performance in vacuum[D]. Beijing: North China Electric Power University (Beijing), 2003: 66-74)
- [13] Li Chengrong, Ding Lijian, Lv Jinzhuang, et al. The relation of trap distribution of alumina with surface flashover performance in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2006, 13(1): 79-84.
- [14] Li Shengtao, Huang Qifeng, Sun Jian, et al. Effect of traps on surface flashover of XLPE in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2010, 17(3): 964-970.
- [15] Fukuda H, Yamano Y, Kobayashi S, et al. Relationship between vacuum surface flashover and charging characteristics for alumina ceramics of lowered resistivity[C]//Proceedings of the 2013 2nd International Conference on Electric Power Equipment-Switching Technology. 2013: 1-4.
- [16] 王邸博, 唐炬, 陶加贵, 等. 直流电压下闪络及电晕后聚合物表面电荷积聚特性[J]. *高电压技术*, 2015, 41(11): 3618-3627. (Wang Dibo, Tang Ju, Tao Jiagui, et al. Surface charge accumulation characteristics on polymer after flashover and corona charging under DC voltage[J]. *High Voltage Engineering*, 2015, 41(11): 3618-3627)
- [17] 陈士修, 解广润. 温度对电晕特性的影响[J]. *高电压技术*, 1994, 20(3): 3-8. (Chen Shixiu, Xie Guangrun. The effect of temperature on the corona performances[J]. *High Voltage Engineering*, 1994, 20(3): 3-8)
- [18] Lutz B, Kindersberger J. Influence of the relative humidity on the DC potential distribution of polymeric cylindrical model insulators[C]//Proceedings of the 2010 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis. 2010: 541-544.
- [19] Zhang Guanjun, Su Guoqiang, Song Baipeng, et al. Pulsed flashover across a solid dielectric in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(6): 2321-2339.
- [20] Guo Baohong, Wang Yibo, Su Guoqiang, et al. Influence of surface modification by direct fluorination on dielectric flashover characteristics in vacuum[C]//Proceedings of the 2017 1st International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. 2017: 552-555.
- [21] Duan Li, Liu Wenyuan, Ke Changfeng, et al. Significantly improved surface flashover characteristics of insulators in vacuum by direct fluorination[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 456: 1-9.
- [22] 柯昌凤, 刘文元, 段荔, 等. 表面改性对绝缘子真空沿面闪络特性的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26: 065010. (Ke Changfeng, Liu Wenyuan, Duan Li, et al. Influence of surface modification on vacuum flashover performance of insulators[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, 26: 065010)
- [23] Cross J D, Sudarshan T S. The effect of cuprous oxide coatings on surface flashover of dielectric spacers in vacuum[J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1974, EI-9(4): 146-150.
- [24] Chen Sile, Wang Shuai, Wang Yibo, et al. Surface modification of epoxy resin using He/CF<sub>4</sub> atmospheric pressure plasma jet for flashover withstanding characteristics improvement in vacuum[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 414: 107-113.

- [25] Zhang Cheng, Lin Haofan, Zhang Shuai, et al. Plasma surface treatment to improve surface charge accumulation and dissipation of epoxy resin exposed to DC and nanosecond-pulse voltages[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50: 405203.
- [26] 何佳龙, 杨振, 李杰, 等. 离子束辐照影响氧化铝陶瓷真空沿面闪络性能的初步研究[C]//中国核科学技术进展报告(第五卷). 2017: 22-27. (He Jialong, Yang Zhen, Li Jie, et al. Preliminary investigation on the influence of ion beam irradiation on vacuum surface flashover characteristics of alumina ceramic[C]//Progress Report on China Nuclear Science & Technology (Vol. 5). 2017: 22-27)
- [27] 汤宝寅, 王浪平. 等离子体浸泡式离子注入与沉积技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012: 1-17. (Tang Baoyin, Wang Langping. Plasma immersion ion implantation and deposition technique[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012: 1-17)
- [28] Zhu Mingdong, Song Falun, Li Fei, et al. Surface insulating properties of titanium implanted alumina ceramics by plasma immersion ion implantation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017, 407: 155-159.

## ·研究快讯·

## 单发 25 帧高帧率超快光学成像系统研制取得进展\*

雷 诚<sup>1</sup>, 李中星<sup>1</sup>, 袁仙丹<sup>1</sup>, 王 度<sup>1</sup>, 赵宗清<sup>2</sup>, 刘 胜<sup>1</sup>

(1. 武汉大学 工业科学研究院, 武汉 430072; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

高速光学成像是研究超快事件的重要工具, 可以帮助我们理解物理学、化学和生物学中许多重要的基本机制。时间序列全光分幅成像 (STAMP) 可以打破传统相机成像帧速的限制, 实现 fs 到 ns 时间尺度上的超快成像。STAMP 单次成像的帧数直接决定了其所能观测的超快过程的持续时间。近期, 课题组通过设计全新的二维光谱分幅系统, 实现了单次曝光 25 帧、帧速率为  $2.5 \times 10^{12}$  帧/s 的超快成像。

基于二维光谱剪切的 STAMP 系统结构图如图 1 (a) 所示。超快激光器产生的飞秒脉冲被分为两路, 一路作为泵浦光, 用于激发超快过程; 另一路通过玻璃进行色散拉伸, 实现不同波长在时间上的前后排布。通过延时光路的调整, 泵浦光和探测光同到达物体。探测通过样品后, 不同的波长成分携带不同时刻的超快图像。随后, 探测光通过物镜放大后, 由二维分幅系统在空间上分为 3 列, 共 25 个子脉冲, 每个子脉冲携带一个时刻点的图像信息。二维分幅系统主要由光栅、透镜和剪切镜组成, 其中光栅将入射光按波长散开, 然后由透镜汇聚在剪切镜上的 25 个反射面上。经过特殊的设计, 剪切镜的每个反射面都具有一个特定的反射角, 实现各帧图像的空间分幅和重排。最后携带图像信息的 25 个子脉冲由相机接收成像。

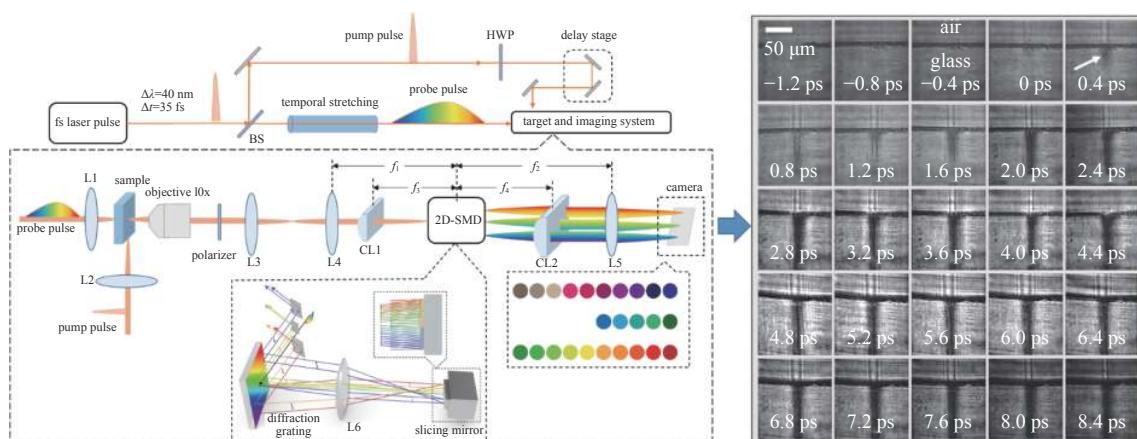


图 1 二维光谱剪切 STAMP 系统结构图 (a) 及 300 μJ 激光激发玻璃产生等离子体动态摄影 (b)

通过对剪切镜的巧妙设计, 以单一器件实现了大帧数情况下图像的分幅和重排, 同时综合使用混合映射技术, 避免了图像高频信息的损失, 确保了大帧数情况下图像的质量。图 1 (b) 为成像系统对 300 μJ 泵浦光激发玻璃产生等离子体的超快过程的捕获, 可以看到激光从空气到玻璃后, 等离子体的浓度剧烈增加, 在玻璃内部成丝传播。研制的系统有望在激光加速器、惯性约束聚变 (ICF) 诊断、超快激光材料加工等领域获得应用。

**致 谢** 本工作获国家自然科学基金重大仪器专项 (51727901) 支持。

\* 通信作者: 雷 诚, leicheng@whu.edu.cn.