

## 限域结构热致变色相变环氧复合绝缘陷阱特性的机理\*

高建<sup>1)3)†</sup> 王磊<sup>1)</sup> 周恩泽<sup>1)</sup> 唐艳霞<sup>2)</sup> 隋浩然<sup>3)</sup> 武康宁<sup>3)</sup> 李建英<sup>3)</sup>

1) (广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东省电力装备可靠性企业重点实验室, 广州 510080)

2) (广东电网有限责任公司广州供电局, 广州 510620)

3) (西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

(2024年10月16日收到; 2024年11月11日收到修改稿)

热致变色相变复合绝缘在电热激励下能够实现一系列先进功能, 已广泛应用于大量智能电气与电子设备中. 然而热致变色相变复合绝缘存在限域结构, 无法通过现有的纳米复合界面模型分析其电荷陷阱特性, 导致其在电热耦合应力下的介电可靠性提升缺乏科学依据. 本文通过等温表面电位衰减 (ISPD)、开尔文探针力显微镜 (KPFM) 等方法, 研究了热致变色相变环氧复合绝缘的电荷陷阱特性与机理. 结果表明: 30 °C 和 70 °C 下限域结构对热致变色相变环氧绝缘陷阱特性的影响趋势相反, 可能源于限域相变或限域界面的影响. 理论分析发现, 限域相变对陷阱温度特性的影响规律与实验结果不符, 并非影响陷阱温度特性的主要原因. 通过 KPFM 原位表征直接验证了限域界面内存在势垒, 且起源于接触起电机理. 限域界面接触起电电荷量随温度的变化会影响限域界面势垒高度, 是影响陷阱温度特性的主要原因.

**关键词:** 热致变色相变复合绝缘, 陷阱特性, 开尔文探针力显微镜, 接触起电**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Jp, 77.84.Lf-**DOI:** 10.7498/aps.74.20241447**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241447

## 1 引言

热致变色相变复合绝缘材料是一种新兴智能材料, 在电热激励下能够实现一系列先进功能, 包括触觉逻辑决策<sup>[1]</sup>、仿生致动<sup>[2]</sup>、交互传感<sup>[3]</sup>、先进加密<sup>[4]</sup>、智能热管理<sup>[5]</sup>、过热自诊断<sup>[6]</sup>等. 凭借其功能的多样性, 热致变色相变复合绝缘材料已广泛应用于柔性可穿戴电子器件<sup>[7]</sup>、人工智能仿生机器人<sup>[8]</sup>以及新能源电力装备<sup>[9]</sup>等大量先进智能电子与电气设备和器件. 而为了能在众多应用场景下充分实现上述复杂功能, 热致变色相变复合绝缘材料需要在电热耦合应力下保持优异的介电可靠性.

在电热耦合应力的长期作用下, 绝缘材料会在

Schottky 效应以及场致热发射的作用下形成空间电荷积累, 并引发材料内局部电场畸变<sup>[10,11]</sup>. 当局部电场畸变超过一定阈值后, 会加剧材料内的碰撞电离、电流倍增、电机械应力集中等, 进而加速材料在电热应力下的老化过程<sup>[12,13]</sup>, 造成其功能劣化以及过早失效. 因此掌握热致变色相变复合绝缘材料中电荷输运、能量交换等电荷动力学过程, 对于提升其在电热耦合应力下的长期可靠性至关重要<sup>[14]</sup>. 而电荷动力学过程又主要受绝缘材料陷阱特性的影响, 因此, 深入研究热致变色相变复合绝缘材料的陷阱特性与机理, 具有重要的科学意义与工程价值.

然而, 热致变色相变复合绝缘材料存在以微胶囊为主的限域结构<sup>[15]</sup>. 其中, 微胶囊囊壁在绝缘基体内构成了微米尺度的限域空间, 囊壁则构成了限

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52107028) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: xzy012024013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Gaojian266414@163.com

域空间的界面. 同时, 随着温度的变化, 限域空间内还会发生固液相变, 产生限域相变现象<sup>[16]</sup>, 会对其介电性能产生显著影响. 但是, 现有的纳米复合界面理论模型, 包括双电层模型<sup>[17]</sup>、多核模型<sup>[18]</sup>、多作用区模型<sup>[19]</sup>等, 均针对由实心结构微纳填料和绝缘基体复合而成的介质材料, 无法有效地分析限域结构热致变色相变复合绝缘材料的陷阱特性, 导致其介电可靠性的进一步提升缺乏科学依据. 因此, 亟需对热致变色相变复合绝缘的限域结构与陷阱特性的关联机制开展深入的研究. 而环氧树脂凭借其优异的介电性能、力学性能以及热学性能, 被广泛应用于大量电气与电子设备和器件中, 因此本文选用环氧树脂作为热致变色相变复合绝缘材料的聚合物基体<sup>[20-22]</sup>.

本文采用开尔文探针力显微镜、等温表面电位衰减等方法, 深入地研究了限域结构热致变色相变环氧复合绝缘的陷阱特性, 并揭示了限域结构下电荷陷阱特性起源机理. 本文的研究结果对于深入分析热致变色相变复合绝缘电荷动力学过程、提升热致变色相变复合绝缘在先进电气与电子器件中的功能可靠性具有重要的科学意义和工程价值.

## 2 试样制备与实验

### 2.1 试样制备

采用的热致变色相变微胶囊由深圳千色变新材料科技有限公司提供, 囊壁为密胺树脂, 芯材由 6'-(二乙氨基)-1', 3'-二甲基苄烷、4-羟基苯甲酸丙酯、正十八醇组成. 绝缘基体采用双酚 A 环氧树脂, 固化剂采用甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MTHPA), 促进剂采用 2, 4, 6-三(二甲氨基甲基) 苯酚 (DMP-30).

试样制备前, 先将热致变色相变微胶囊在 80 °C 下充分烘干 24 h 以去除其表面的水分. 将热致变色相变微胶囊、环氧树脂基体、固化剂、促进剂的混合物在离心搅拌机中充分混合并脱除气泡, 随后将混合物缓慢倒入不锈钢模具, 并置于烘箱内进行固化. 试样厚度约为 0.2 mm, 微胶囊含量为 0.2, 0.5, 1 phr.

### 2.2 微观结构表征

采用 822e METTLER TOLEDO 差示扫描量热仪表征热致变色相变微胶囊内的相态变化过程, 测试在氮气气氛下进行, 升降温速率均为 2 °C/min.

采用 KEYENCE VE-9800 型扫描电子显微镜表征热致变色相变微胶囊的表面形貌以及热致变色相变环氧复合材料断面的微观形貌, 实验前对试样表面进行喷金处理.

### 2.3 等温表面电位衰减测试

通过等温表面电位衰减 (isothermal surface potential decay, ISPD) 方法获得试样的陷阱特性. 首先通过电晕充电在待测试样表面沉积一定电荷, 充电完成后试样表面的陷阱电荷会逐渐向试样的背电极迁移, 导致试样表面电位发生衰减. 充电采用的针极和栅极电压分别为 -15 kV 和 -10 kV, 充电时间为 5 min, 充电后试样电位衰减时间为 10000 s. 采用背电极加热的方式改变测试温度, 分别为 30 °C 和 70 °C. 通过 (1) 式和 (2) 式计算陷阱能级  $E_t$  与陷阱密度  $N_t$ <sup>[23]</sup>:

$$E_t = k_B T \ln(\nu t), \quad (1)$$

$$N_t = -\frac{t \varepsilon_0 \varepsilon_r}{L \text{def}(E_t)} \frac{dV(t)}{dt}, \quad (2)$$

其中  $t$  为表面电位衰减时间;  $V(t)$  为试样表面电位;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为温度;  $\nu$  为陷阱电荷逃逸频率;  $f(E_t)$  为 Fermi-Dirac 函数, 通常取值为 1/2;  $d$  为试样表面陷阱电荷层厚度;  $L$  为试样厚度;  $e$  为电子电荷量.

### 2.4 介电常数测试

采用 Novocontrol 介电温谱仪, 测试热致变色相变环氧绝缘试样的介电常数, 测试前将试样置于 80 °C 下充分烘干 24 h 以除去试样中的水分, 并在试样表面喷镀直径 30 mm 的金电极, 测试温度范围为 30 °C—70 °C.

### 2.5 开尔文扫描探针力显微镜测试

采用 SPM-9700 HT 开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscope, KPFM) 对热致变色相变微胶囊/环氧基体界面微区的微观形貌与电势分布进行测试. 测试采用 Pr/Ir 涂层导电探针, 在轻敲模式下进行, 通过对待测试样表面进行线扫描, 可同时获得试样表面的形貌特征与电势分布. 待测试样通过旋涂法制备, 首先将 ITO 导电玻璃在丙酮 (>99.5%) 与去离子水中进行超声清洗并烘干, 充分去除其表面的杂质. 将固化前的热致变色

相变环氧绝缘材料液体滴在 ITO 导电玻璃的导电面, 采用旋涂法制备待测试样以暴露界面区便于 KPFM 测试<sup>[24]</sup>.

### 3 实验结果与分析

热致变色相变环氧绝缘试样在常温下呈红色, 当温度升高后会自发转变为环氧基体本身的黄色, 且热致变色过程可逆, 如图 1(a) 所示. 采用激光粒度仪测得热致变色相变微胶囊的粒径分布约为 0.13—18.35  $\mu\text{m}$ , 平均粒径约为 0.88  $\mu\text{m}$ , 如图 1(b) 所示. 当添加量在 1 phr 以下时, 热致变色相变微胶囊能够均匀分散在环氧基体中, 如图 1(b) 扫描电子显微镜 (SEM) 图所示.

而微胶囊壁所包围的限域空间内会随温度发生固液相变, 相变温度大约在 50  $^{\circ}\text{C}$ —65  $^{\circ}\text{C}$  之间, 限域相变过程的 DSC 结果如图 1(c) 所示. 热致变色相变环氧绝缘的限域结构特征示意图如图 1(d) 所示, 微胶囊在环氧基体内形成微米尺度的限域空间, 微胶囊囊壁与环氧基体之间为限域空间界面, 而限域空间内会随温度发生限域相变.

热致变色相变环氧绝缘试样的陷阱特性如图 2 所示. 在 30  $^{\circ}\text{C}$  下热致变色相变环氧绝缘的陷阱能级相比于纯环氧有所提升, 但陷阱密度相比于纯环氧则明显下降, 其中 1 phr 热致变色相变环氧绝缘的陷阱密度相比于纯环氧下降了约 72%. 而当温度升高至 70  $^{\circ}\text{C}$  时, 热致变色相变环氧复合绝缘相比于纯环氧产生了大量能级更低的浅陷阱, 而深陷阱密度明显下降, 与 30  $^{\circ}\text{C}$  下的变化规律相反. 由此可见, 限域结构对电子陷阱特性的影响规律会随温度发生变化, 在 30  $^{\circ}\text{C}$  下限域结构能够提升陷阱能级, 降低陷阱密度, 但在 70  $^{\circ}\text{C}$  下却会降低陷阱能级, 提升陷阱密度. 不同温度下限域结构对陷阱特性影响的趋势如图 2 中的虚线箭头所示.

### 4 结果与讨论

热致变色相变环氧复合绝缘材料中的限域结构是产生上述不同温度下对陷阱特性影响规律差异性的主要原因, 而限域结构又包括限域相变和限域界面两方面特征, 均可能是影响陷阱特性变化规律的起源. 因此下面分别针对这两种可能性进行讨

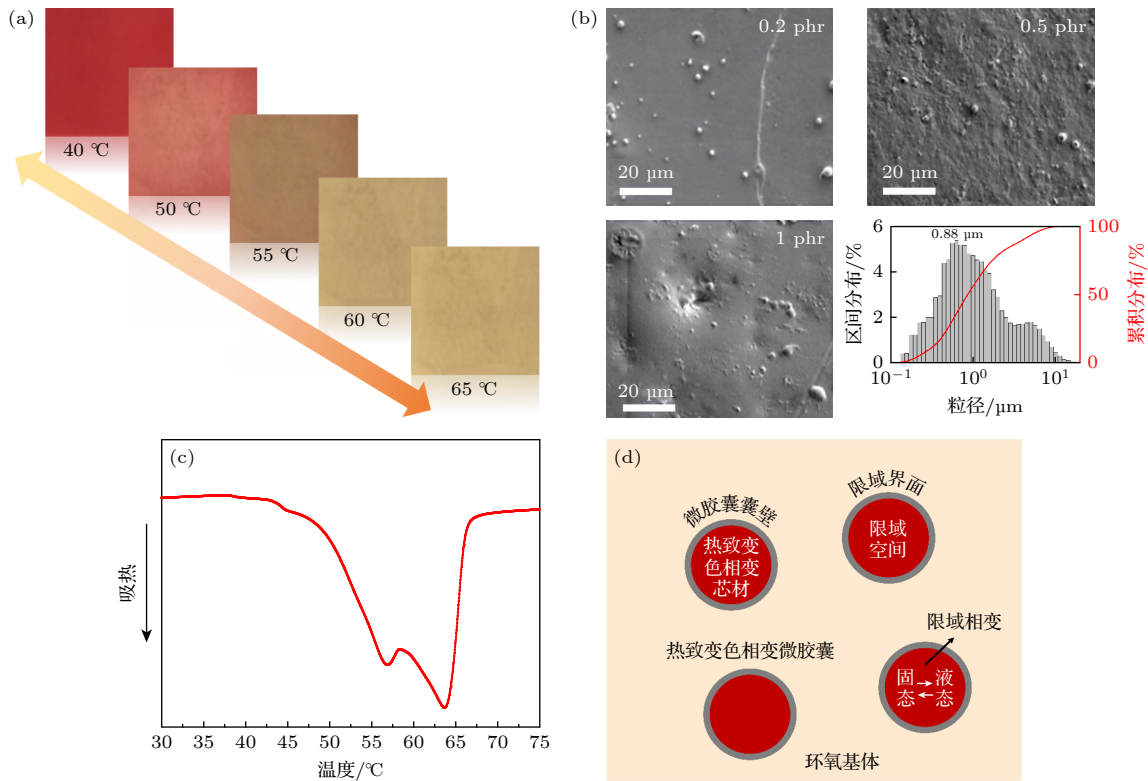


图 1 (a) 热致变色特性; (b) 微观形貌及微胶囊粒径分布; (c) 限域相变过程; (d) 限域结构特征

Fig. 1. (a) Thermochromic characteristics; (b) micromorphology and of microcapsule size distribution; (c) confined phase change process; (d) confined structure characteristics.

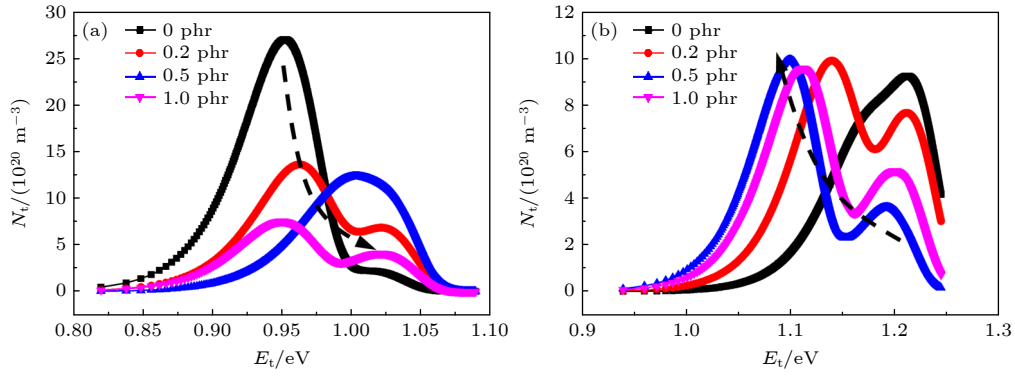


图 2 不同温度下热致变色相变环氧绝缘的陷阱特性 (a) 30 °C; (b) 70 °C

Fig. 2. Trap characteristics of thermochromic phase change epoxy insulation under different temperatures: (a) 30 °C; (b) 70 °C.

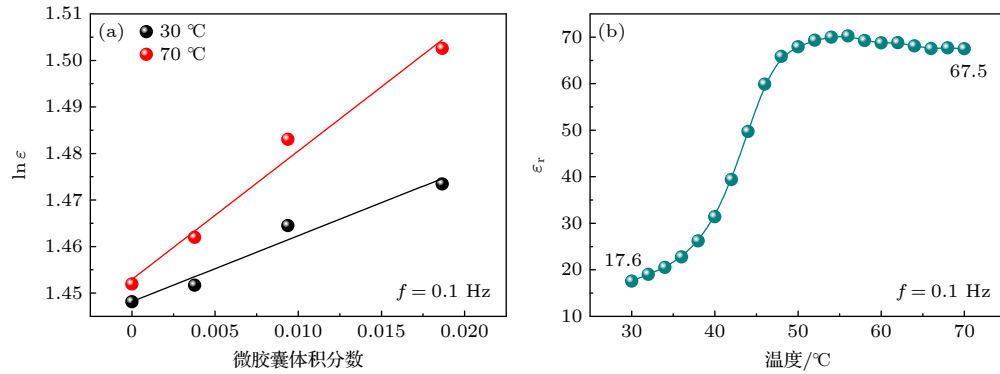


图 3 (a) 热致变色相变环氧复合绝缘介电常数特性; (b) 微胶囊介电常数温度特性

Fig. 3. (a) Dielectric constant characteristics of thermochromic phase change epoxy insulation; (b) temperature dependence of microcapsule dielectric constant.

论分析. 首先假设限域相变过程是影响陷阱温度特性的主要原因. 限域相变会引发热致变色相变微胶囊的介电常数成倍增加<sup>[25]</sup>, 导致限域空间内形成局部诱导偶极矩, 并在限域界面沿着电场方向形成极性相反的极化电荷, 形成界面势阱并产生对电荷的陷阱捕获作用, 可能会对复合绝缘的陷阱特性产生显著影响<sup>[26]</sup>.

下面针对限域相变诱导偶极矩对电荷陷阱特性的影响进行近似计算. 将热致变色相变微胶囊简化为一个半径为  $a$  的均匀球介质, 则在外电场  $E_0$  的极化作用下, 不考虑微胶囊界面区的自由电荷, 则微胶囊和环氧基体间的限域界面电势分布  $\varphi$  可以通过求解 Laplace 方程得到<sup>[27,28]</sup>:

$$\varphi = \int_r^{+\infty} E_0 \left( 1 + \frac{2a^3}{r^3} \cdot \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \cos\theta dr, \quad (3)$$

其中  $r$  为距离微胶囊球心的距离,  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  分别为环氧基体和微胶囊的介电常数.

不同温度下热致变色相变环氧绝缘试样的介电常数随微胶囊含量的变化如图 3(a) 所示. 进一

步采用两相微米复合介质介电常数 Lichtenecker 模型进行拟合分析<sup>[25]</sup>:

$$\ln \varepsilon = (\ln \varepsilon_1 - \ln \varepsilon_2) V_1 + \ln \varepsilon_2, \quad (4)$$

其中,  $V_1$  为微胶囊的体积分数,  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  分别为环氧基体和微胶囊的介电常数. 拟合计算后可以获得微胶囊介电常数的温度特性, 如图 3(b) 所示. 可以看出, 微胶囊的介电常数在限域相变后从 17.6 攀升至 67.5.

进一步设外电场强度为 5 kV/mm, 不考虑微胶囊表面的其他自由电荷, 将微胶囊和环氧基体的介电常数带入 (3) 式, 可以计算得到限域界面势阱分布特性, 如图 4 所示. 结果表明, 近似计算得到的 30 °C 和 70 °C 下限域界面最大势阱高度分别约为 1.84 eV 和 2.65 eV, 表明限域界面最大势阱高度会随着温度的升高而增加. 这是因为限域相变过程会使限域空间内的分子活动性增加, 导致分子在外加电场下更容易极化, 造成极化强度升高, 产生更大的诱导偶极矩, 形成更深的界面势阱, 对电荷产生更强烈的散射与陷阱捕获作用. 此时随着温度

的升高,热致变色相变环氧绝缘的陷阱能级相比于纯环氧的增长程度应逐渐升高,但这与图2所示的不同温度下陷阱特性变化规律结果不符.因此,限域相变并非决定陷阱特性的主要因素,而限域界面可能是产生不同温度下陷阱特性变化规律差异性的主要原因.

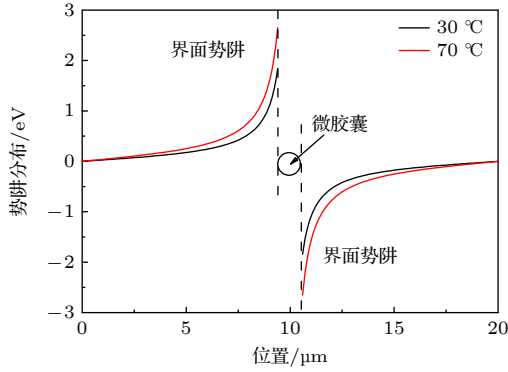


图4 限域相变诱导偶极矩形成的界面势阱分布特性近似计算结果  
Fig. 4. Approximate calculation results of the distribution characteristics of interface potential wells formed by confined phase transition-induced dipole moment.

限域界面对于电荷输运过程的影响可以体现为捕获作用或散射作用.根据ISPD实验结果,可以进一步获得其载流子迁移率<sup>[29]</sup>,如图5所示.结果表明,电子迁移率随微胶囊含量的增加而逐渐升高,表明限域结构对于电子表现出散射中心特性,而非陷阱捕获特性.因此,限域界面极有可能存在势垒,对电荷起到散射作用.

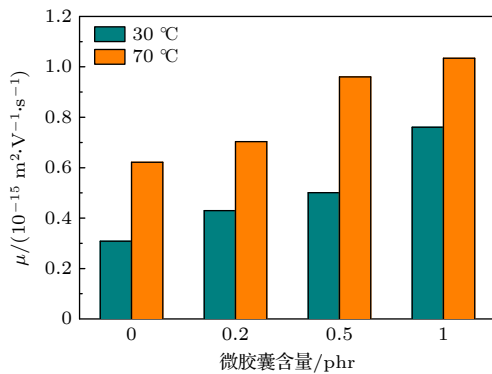


图5 试样电子迁移率随微胶囊含量和温度的变化  
Fig. 5. Variation of electron mobility with microcapsule content and temperature in specimens.

为直接验证限域界面势垒的存在,采用KPFM原位表征限域界面电势分布特性,结果如图6所示.图6(a)为KPFM的形貌测试结果,可以看出

环氧基体表面存在一处凸起,对应于热致变色相变微胶囊.进一步沿图中虚线提取试样表面形貌高度以及电势分布数据,如图6(b), (c)所示.微胶囊在环氧基体表面凸起的轮廓,凸起部位边缘处即为微胶囊与环氧基体之间的限域界面区域,如图6(b)—(e)中的橙色块所标记.在无外施电场时,限域区域内存在强烈的电势波动,如图6(c)所示.而当通过KPFM探针对试样施加直流负偏压后,限域界面区域内的电势波动幅度会降低,如图6(d)和图6(e)所示.

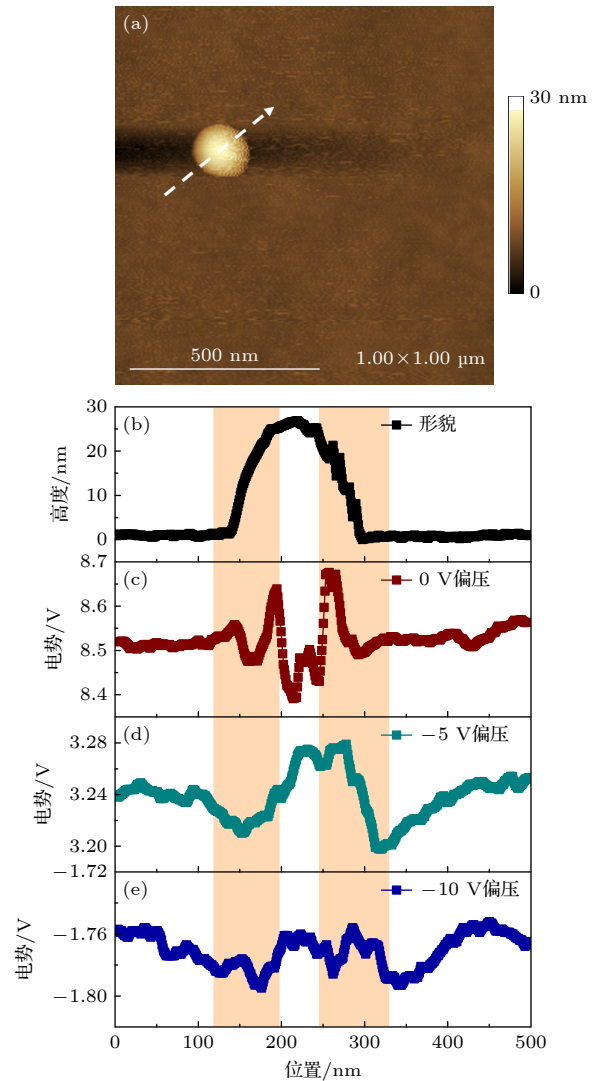


图6 KPFM实验结果 (a)试样表面形貌;(b)限域界面区域形貌高度轮廓;(c)—(e) 0 V, -5 V, -10 V偏压下限域界面内电势分布

Fig. 6. Experiment results of KPFM: (a) Surface morphology of specimen; (b) height profile of morphology in the confined interface region; (c)—(e) potential distribution in the confined interface region under 0 V, -5 V and -10 V bias voltage.

在无外施电场的情况下,当材料内局部积聚电荷时,该微区附近的电势会从 Laplace 分布 (5) 式转变为 Poisson 分布 (6) 式:

$$\nabla^2 \varphi = 0, \quad (5)$$

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\rho}{\epsilon}. \quad (6)$$

因此,限域界面区域内的电势波动,表明限域界面内存在电荷.而当施加直流偏压后,限域界面内的电荷在外电场作用下会通过电导过程消散<sup>[30]</sup>,导致限域界面内的电势波动幅度下降.因此,KPFM 原位表征结果表明,热致变色相变环氧复合绝缘中的限域界面存在界面电荷.而图 5 所示的电势分布特性显示,限域界面区域内靠近微胶囊一侧的电势相比于环氧基体有所升高,而靠近环氧基体一侧的电势则有所下降,表明限域界面区域内外分别积聚了正电荷和负电荷<sup>[31]</sup>.

为进一步分析限域界面电荷的起源机制,对比分析环氧基体表面不存在限域结构、仅留下凹坑部位的电势分布特性,如图 7 所示.结果表明,无限

域结构凹坑处与环氧基体间的电势呈平缓过渡的特征,未出现限域结构界面区域内的电势波动特性,表明凹坑周边无额外的电荷积聚.因此,限域界面区电荷仅在微胶囊和环氧基体相接触的情况下存在,限域界面电荷主要源于微胶囊囊壁和环氧基体间的接触起电过程<sup>[32]</sup>.而凹坑内的电势下降可能源自于其中存在大量的  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  等强电负性气体分子,吸引了大量负电荷,导致凹坑区域内的电势显著下降<sup>[33]</sup>.

同时,由于微胶囊囊壁为密胺树脂,其表面存在大量的氨基以及三嗪环基,属于强 Lewis 碱性基团,其结构如图 8(a) 所示.这些基团存在大量的孤对电子,具有极强的给电子性<sup>[34]</sup>,在与环氧基团接触时更容易失去电子并带正电,而界面区环氧侧得到来自囊壁的电子而带负电,产生了如图 5 结果显示的限域界面区内侧为正电荷外侧为负电荷的电荷分布.

此外,限域界面外侧的负电荷层会对电子形成较强的 Coulomb 斥力,电子需要具备较高的能量,克服来自双电层外侧负电荷的 Coulomb 斥力,

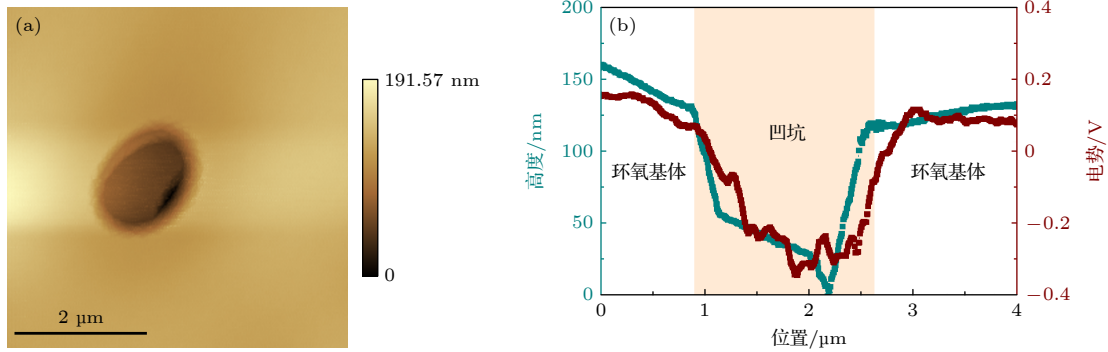


图 7 KPFM 获得的试样表面无限域结构凹坑处的表面形貌 (a) 和电势分布 (b)

Fig. 7. Surface morphology (a) and potential distribution (b) of the pit on the specimen surface without confined structure obtained by KPFM.

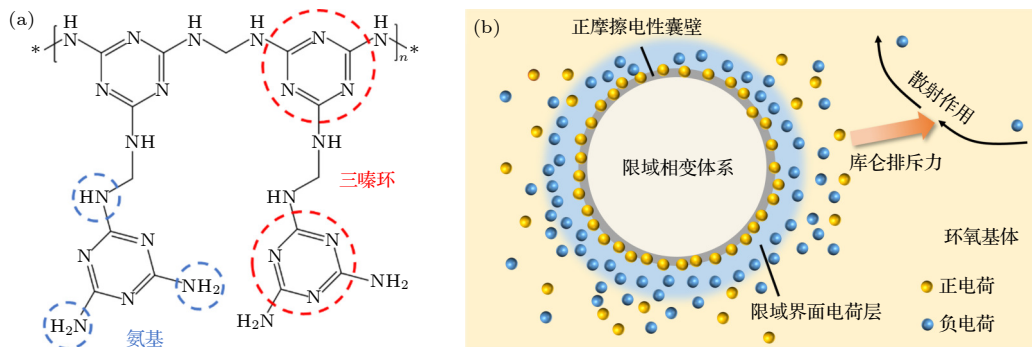


图 8 (a) 微胶囊囊壁的分子结构; (b) 限域界面势垒示意图

Fig. 8. (a) Molecular structure of microcapsule shell; (b) schematic of the potential barrier in the confined interface.

方能到达微胶囊内表面,从而表现为电荷势垒特性,如图 8(b) 所示. 因此,通过 KPFM 测试直接验证了热致变色相变环氧绝缘内存在限域界面势垒,并且起源于微胶囊囊壁和环氧基体的接触起电过程. 通过设计构建微胶囊囊壁的给电子性基团种类与密度,有望对限域界面势垒做进一步的调控.

而由接触起电形成的限域界面势垒会随温度发生变化. 研究表明,电介质间的接触起电电荷量随温度的变化规律符合 Arrhenius 方程 [35]:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \left[ 1 - \omega_0 t_s \exp \left( -\frac{W}{k_B T} \right) \right], \quad (7)$$

其中  $\sigma_s$  为表面接触电荷量,  $\sigma_{s0}$  为无回流转移的理想电荷密度,  $W$  为势垒高度,  $\omega_0$  为电子的逃逸频率,  $t_s$  为达到饱和和接触起电所需的累积接触/分离时间,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为温度. 从 (7) 式可以看出,随着温度的升高,材料界面的接触起电电荷量会逐渐减小. 这是由于温度升高后电子的能量得到提升,更容易通过热激发从界面区逃逸,导致界面区的接触起电电荷密度减小 [36],因此界面势垒高度也会随着温度的升高而逐渐下降.

热致变色相变环氧复合绝缘在不同温度下的陷阱特性变化规律可以通过限域界面势垒随温度的变化进行解释,如图 9 所示. 由于限域界面势垒对电子表现出散射作用,因此在 ISPD 充电过程中,能量不足以克服限域界面势垒的电子在到达试样表面后会被强烈散射,难以有效入陷至试样表面,从而无法进一步参与 ISPD 测试后续的热脱陷过程. 仅当电子的能量足够高并能克服界面接触势垒时,方可越过界面势垒并稳定入陷至限域界面区. 有效入陷在试样表面的电子方能参与 ISPD 测试后续的热脱陷过程,形成表面电位衰减并纳入陷

阱特性的计算. 因此,通过 ISPD 方法计算得到的 30 °C 下电荷陷阱能级相比于纯环氧有所增加. 而在电晕充电过程中能有效地克服限域界面势垒,并入陷热致变色相变环氧绝缘表面的高能电子数量相对较低,导致通过 ISPD 计算得到的陷阱密度相比于纯环氧显著下降.

随着温度的升高,限域界面接触起电电荷密度下降,导致界面势垒降低,对电子的散射作用减弱. 此时,电子越过限域界面势垒并稳定入陷到试样表面所需要的能量减小. 因此在 ISPD 电晕充电的过程中可以有更多能量相对较低的电子稳定地入陷到试样表面,并参与后续的电位衰减过程. 因此,通过 ISPD 分析得到的 70 °C 下热致变色相变环氧绝缘陷阱能级相比于纯环氧有所下降. 同时,当温度升高后,能量更高的电子则更容易从界面区脱陷,难以形成稳定的入陷电荷参与后续的电位衰减过程,导致温度升高后热致变色相变环氧复合绝缘的深陷阱密度相比于纯环氧有所下降. 由此可见,限域界面势垒随温度的变化,是造成不同温度下陷阱特性变化规律差异性的主要原因.

## 5 结 论

本文采用等温表面电位衰减 ISPD、开尔文探针力显微镜 KPFM 等方法研究了热致变色相变环氧复合绝缘的陷阱特性与机理,主要结论如下.

1) 不同温度下限域结构对热致变色相变环氧绝缘陷阱特性的影响规律存在差异. ISPD 结果显示,相比于纯环氧绝缘,引入限域结构后在 30 °C 下能够提升陷阱能级,降低陷阱密度;但在 70 °C 下却会降低陷阱能级,提升陷阱密度,表明限域结构对陷阱特性的影响规律会随温度发生变化.

2) 限域相变并非影响陷阱温度特性的主要原因,且限域结构能够引入电荷势垒. 理论分析表明,由限域相变诱导偶极矩形成的界面势阱会随温度升高而增加,会造成升温后陷阱能级相比于纯环氧进一步提升,与实验结果不符. ISPD 结果显示,限域结构能提高热致变色相变环氧绝缘的电子迁移率,表明引入限域结构能够产生电荷势垒特性.

3) 通过 KPFM 直接验证了限域界面势垒的存在,并解释了限域界面势垒影响热致变色相变环氧复合绝缘陷阱温度特性的机理. KPFM 结果表明,限域界面区域存在内侧正电荷、外侧负电荷的电荷

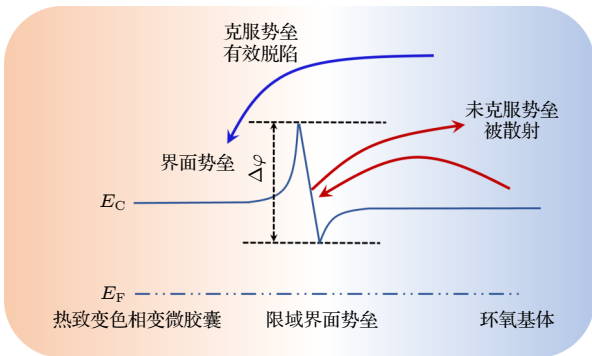


图 9 限域界面势垒对电荷输运行为的影响机制示意图  
Fig. 9. Schematic of the influence mechanism of confined interface potential barrier on the charge transport behavior.

分布, 起源于微胶囊囊壁和环氧基体的接触起电. 限域界面电荷层会对电子起到 Coulomb 散射作用, 从而表现出电荷势垒特性. 接触起电电荷量会随温度的升高逐渐下降, 造成限域界面势垒的降低, 从而形成了不同温度下限域结构对陷阱特性影响规律的差异.

## 参考文献

- [1] Jin Y, Lin Y, Kiani A, Joshipura I D, Ge M, Dickey M D 2019 *Nat. Commun.* **10** 4187
- [2] Kim H, Lee H, Ha I, Jung J, Won P, Cho H, Yeo J, Hong S, Han S, Kwon J, Cho K J, Ko S H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801847
- [3] Kim G, Cho S, Chang K, Kim W S, Kang H, Ryu S P, Myoung J, Park J, Park C, Shim W 2017 *Adv. Mater.* **29** 13
- [4] Xiong R G, Lu S Q, Zhang Z X, Cheng H, Li P F, Liao W Q 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 9574
- [5] Berardi U, Garai M, Morselli T 2020 *Sol. Energy* **209** 493
- [6] Geiselhart C M, Mutlu H, Kowolik B C 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 17290
- [7] Kim H, Seo M, Kim J W, Kwon D K, Choi S E, Kim J W, Myoung J M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1901061
- [8] Won P, Kim K K, Kim H, Park J J, Ha I, Shin J, Jung J, Cho H, Kwon J, Lee H, Ko S H 2021 *Adv. Mater.* **33** e2002397
- [9] Huang X, Han L, Yang X, Huang Z, Hu J, Li Q, He J 2022 *iEnergy* **1** 19
- [10] Rain P, Nguyen D H, Sylvestre A, Rowe S 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 235404.
- [11] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (California: Elsevier Academic Press)
- [12] Li S, Yin G, Chen G, Li J, Bai S, Zhong L, Zhang Y, Lei Q Q 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 1523
- [13] Sui H, Wu K, Zhao G, Yang K, Dong J Y, Li J Y 2024 *Chem. Eng. J.* **485** 149811
- [14] Song X F, Min D M, Gao Z W, Wang P X, Hao Y T, Gao J H, Zhong L S 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 027301 (in Chinese) [宋小凡, 闵道敏, 高梓巍, 王泊心, 郝予涛, 高景晖, 钟力生 2024 物理学报 **73** 027301]
- [15] Gao J, Wu K N, Zhang Z L, Li J Y, Li S T 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 425502
- [16] Gao J, Li J Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 107701 (in Chinese) [高建, 李建英 2023 物理学报 **72** 107701]
- [17] Lewis T J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 812
- [18] Tanaka T, Kozako M, Fuse N 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [19] Li S T, Yin G L, Bai S N 2011 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **18** 1535
- [20] Liu P, Xie Z L, Pang X, Xu T L, Zhang S Y, Morshuis P, Li H, Peng Z R 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2200259
- [21] Li J, Wang Y F, Du B X, Liang H C 2019 *Guangdong Electric Power* **32** 3 (in Chinese) [李进, 王雨帆, 杜伯学, 梁虎成 2019 广东电力 **32** 3]
- [22] Fu Q, Peng L, Li Z, Lin M S, Zhang L, Xie S Y, Hou Y P, Kong X X, Du B X 2024 *Guangdong Electric Power* **37** 69 (in Chinese) [付强, 彭磊, 李智, 林木松, 张丽, 谢松瑜, 侯永平, 孔晓晓, 杜伯学 2024 广东电力 **37** 69]
- [23] Li G C, Li S T 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 239401 (in Chinese) [李国倡, 李盛涛 2019 物理学报 **68** 239401]
- [24] Zhou J, Li Y, Wu Y, Jia B, Zhu L, Jiang Y, Li Z, Wu K 2019 *Langmuir* **35** 12053
- [25] Gao J, Wu K, Li J, Yin G, Li S 2022 *Smart Mater. Struct.* **32** 015019
- [26] Takada T, Hayase Y, Tanaka Y, Tatsuki O 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 152
- [27] Hwang J G, Zahn M, O'Sullivan F M, Pettersson L A A, Hjortstam O, Liu R 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 014310
- [28] Sima W, Shi J, Yang Q, Huang S, Cao X 2015 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **22** 380
- [29] Gao Y, Xu B, Wang X, Jia T 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 285302
- [30] Borgani R, Pallon L K H, Hedenqvist M S, Gedde U W, Haviland D B 2016 *Nano Lett.* **16** 5934
- [31] Gao J, Wu K N, Xie Z L, Li J Y, Li S T 2023 *Compos. Sci. Technol.* **244** 110291
- [32] Jalili M A, Khosroshahi Z, Kheirabadi N R, Karimzadeh F, Enayati M H 2021 *Nano Energy* **90** 106581
- [33] Jia B, Zhou J, Chen Y, Lü Z, Guo H, Zhang Z, Zhu Z, Yu H, Wang Y, Wu K 2022 *Nanotechnology* **33** 345709
- [34] Zhang X, Chen L, Jiang Y, Lim W, Soh S 2019 *Chem. Mater.* **31** 1473
- [35] Ko H, Lim Y, Han S, Jeong C K, Cho S B 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 2792
- [36] Harris I A, Lim M X, Jaeger H M 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 085603

# Research on trap characteristic mechanisms of thermochromic phase change epoxy composite with confined structure\*

GAO Jian<sup>1)3)†</sup> WANG Lei<sup>1)</sup> ZHOU Enze<sup>1)</sup> TANG Yanxia<sup>2)</sup>  
SUI Haoran<sup>3)</sup> WU Kangning<sup>3)</sup> LI Jianying<sup>3)</sup>

1) (*Guangdong Key Laboratory of Electric Power Equipment Reliability, Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China*)

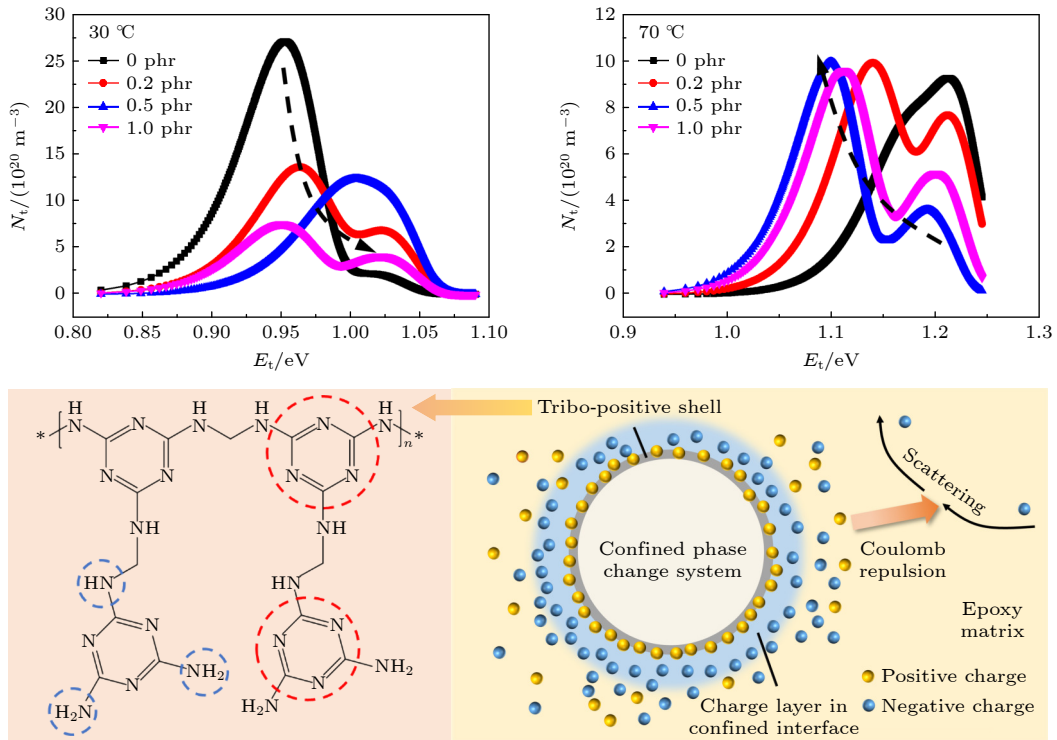
2) (*Guangzhou Power Supply Company, Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510620, China*)

3) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 16 October 2024; revised manuscript received 11 November 2024)

Abstract

Thermochromic phase change insulating composite can possess a series of advanced functions under electrothermal stimuli, which has been widely applied in a great number of intelligent electrical and electronic devices. However, due to the confined structure of thermochromic phase change insulating composite, the trap characteristics cannot be analyzed by existing interface models of nanodielectrics, which inhibits the scientific improvement of dielectric reliability under the electrothermal stress. In this paper, the trap characteristic and mechanism of thermochromic phase change epoxy composites are studied by the isothermal surface potential decay (ISPD) and the Kelvin probe force microscopy (KPFM). The results show that the variation trends of trap characteristics after introducing confined structures at 30 °C and 70 °C are opposite, which could derive from the confined phase change or the confined interface. Theoretical analysis shows that the influence of confined phase change on temperature dependent trap characteristics is inconsistent with experimental results, which cannot be the essential reason for affecting the trap characteristics. KPFM *in-situ* characterization directly verifies the existence of potential barriers in the confined interface, which originates from the contact electrification mechanism. The variation of temperature dependent charge quantity due to contact electrification at the confined interface can affect the barrier height, which can substantially affect the temperature dependent trap characteristics.



**Keywords:** thermochromic phase change insulating composite, trap characteristic, Kelvin probe force microscopy, contact electrification

**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Jp, 77.84.Lf-

**DOI:** 10.7498/aps.74.20241447

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241447

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52107028) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. xzy012024013).

† Corresponding author. E-mail: [Gaojian266414@163.com](mailto:Gaojian266414@163.com)

## 限域结构热致变色相变环氧复合绝缘陷阱特性的机理

高建 王磊 周恩泽 唐艳霞 隋浩然 武康宁 李建英

### Research on trap characteristic mechanisms of thermochromic phase change epoxy composite with confined structure

GAO Jian WANG Lei ZHOU Enze TANG Yanxia SUI Haoran WU Kangning LI Jianying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 017701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241447

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241447>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 限域相变对热致变色环氧绝缘材料介电松弛特性的影响

Influence of confined phase transition on dielectric relaxation characteristics of thermochromic epoxy insulating materials

物理学报. 2023, 72(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230253>

#### 室温超高真空环境原子尺度Au/Si(111)-(7 × 7)不定域吸附的局域接触势能差测量技术

Measurement of local contact potential difference of atomic scale Au/Si(111)-(7 × 7) delocalized adsorption state in room-temperature and ultra-high vacuum environment

物理学报. 2022, 71(6): 060702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211853>

#### 超高真空原子尺度Au<sub>x</sub>/Si(111)-(7 × 7)表面吸附的电荷分布测量

Measurement of distribution of charge adsorbed on Au<sub>x</sub>/Si(111)-7 × 7 surface on an atomic scale in ultra-high vacuum

物理学报. 2023, 72(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230051>

#### 二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO<sub>2</sub> (110)

物理学报. 2020, 69(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773>

#### 相变材料与超表面复合结构太赫兹移相器

Terahertz phase shifter based on phase change material-metasurface composite structure

物理学报. 2021, 70(7): 074201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201495>

#### MoS<sub>2</sub>/MoTe<sub>2</sub>垂直异质结的电荷传输及其调制

Charge transmission of MoS<sub>2</sub>/MoTe<sub>2</sub> vertical heterojunction and its modulation

物理学报. 2023, 72(3): 036102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221768>