热塑性聚酰亚胺/氧化铝三明治结构柔性电介质 薄膜的设计制备及其高温介电储能性能*

卓俊添1)2) 林铭浩1)2) 张齐艳1)2) 黄双武1)2)

(深圳大学, 射频异质异构集成全国重点实验室, 深圳 518060)
2) (深圳大学电子与信息工程学院, 深圳 518060)
(2024年6月16日收到; 2024年7月16日收到修改稿)

介电电容器具有功率密度高、充放电速度快、损耗低及循环稳定性好等优点,在先进电子和电力系统中 发挥了重要的应用.聚合物电介质凭借其高击穿强度、柔性和易加工等优点,成为高电压电容器的首选材料. 然而,其较低的温度稳定性难以满足新能源汽车和光伏发电等新兴领域对高工作温度的需求.本文利用物理 气相沉积技术,在具有高玻璃化转变温度 (T_g)的热塑性聚酰亚胺 (TPI) 薄膜表面沉积氧化铝 (Al_2O_3) 镀层, 制备了有机/无机三明治结构的 Al_2O_3 /TPI/ Al_2O_3 电介质薄膜.研究结果显示,氧化铝镀层不仅与 TPI 之间 具有优异的界面结合性,还提高了肖特基势垒,抑制了电极电荷的注入,从而降低了高温下的漏电流,并提高 了击穿强度.制备的 Al_2O_3 /TPI/ Al_2O_3 三明治结构薄膜在高温下获得了优异的放电能量密度 (U_d) 和充放电 效率 (η).例如,在 150 和 200 °C 高温下, $\eta > 90\%$ 时的 U_d 分别达到 4.06 和 2.72 J/cm³,相比纯 TPI 薄膜提升 了 98.0% 和 349.4%.

关键词:介电电容器,能量密度,三明治结构,物理气相沉积 PACS: 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-

DOI: 10.7498/aps.73.20240838

1 引 言

介电电容器具有功率密度高、充放电速度快、 损耗低及循环稳定性好等优点,是先进电子和电力 系统中不可或缺的无源储能器件,被广泛应用于脉 冲电源、电磁武器、医疗器械、电网调频等各类电 子设备与系统中,涵盖新能源汽车、电力电气、消 费电子、工业自动化、5G通信和国防科技等领域. 相较于陶瓷电介质材料,聚合物电介质材料具有较 高的击穿强度、较低的密度、良好的柔韧性以及易 加工等优点^[1-4],因此成为高压电容器的首选电介 质材料.然而,聚合物电介质材料受其低的工作温 度限制, 难以满足新能源汽车、航空航天、光伏发 电等高温工作环境的需求. 例如, 目前广泛应用的 双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 电介质材料^[5], 只能在低 于 105 ℃ 的温度下工作. 而且当温度超过 85 ℃ 时, 其击穿场强 (*E*_b) 和放电能量密度 (*U*_d) 会由于 电导损耗的显著增加而急剧下降. 因此, 迫切需要 提升聚合物电介质材料在高温下的介电和储能性能.

最早,研究者们提出利用具有高玻璃化转变温度(T_g)的聚合物电介质材料替代 BOPP 以提高高温介电储能性能^[6-8].虽然,高T_g聚合物电介质材料在高温低电场下能够维持优异的性能,但是在高温、高电场的双重作用下,材料内部的载流子激增,导致漏电流急剧升高,从而引起介电储能性能显著

http://wulixb.iphy.ac.cn

^{*} 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 52203096) 和深圳市科技创新计划 (批准号: RCBS20221008093110036, ZDSYS2022 0527171402005) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhangqy15@tsinghua.org.cn

^{© 2024} 中国物理学会 Chinese Physical Society

下降[9-12]. 因此, 如何有效地抑制高温强电场下的 电导损耗是提高聚合物电介质材料在高温下介电 储能性能的关键[7,8,13]. 为解决这一问题, 在过去数 年间研究者提出了多种有效的方法[14-16,11],例如掺 杂宽带隙纳米填料[17-20]、掺杂分子半导体[21,22]、基 于分子结构设计合成新型聚合物电介质[11]等.通 过在聚合物电介质中掺杂氮化硼 (BN)^[23]、二氧化 钛 (TiO₂)^[24]、氧化铝 (Al₂O₃)^[12] 等宽带隙纳米填 料,可以在聚合物电介质中引入更多的陷阱,降低 漏电流,从而提高高温电容性能.然而,纳米填料 由于表面能比较高、易团聚、难以在聚合物基中实 现分散,不仅会导致局部应力集中和工作过程中的 电场分布不均匀,而且难以实现大规模批次稳定的 工业化生产[25]. 掺杂分子半导体、合成新型结构电 介质材料等方法,由于原材料成本高昂、工艺复杂 等因素导致难以实现工业化应用[16,26].

最近的研究表明,在聚合物电介质薄膜表面沉 积二氧化硅 (SiO₂), Al₂O₃ 等宽带隙无机镀层形成 有机/无机三明治结构能够显著地提高金属电极-电介质之间的电荷注入势垒(即肖特基势垒),抑制 电极电子的注入,从而有效地提升其在高温强电场 下的介电储能性能[27-33]. 例如, 周尧等[27]利用等 离子体增强化学气相化学沉积 (PECVD) 技术在 BOPP、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚碳酸酯 (PC) 等多种 聚合物薄膜表面沉积 SiO2 镀层, 显著提高了这些 材料在高温下的充放电效率 (η) 和放电能量密度 (U_d). Azizi 等^[32] 采用化学气相沉积 (CVD) 的方 法先生长制备六方氮化硼 (h-BN), 然后转移至 PEI表面,形成三明治结构薄膜,在 200 ℃下, U。达到了 1.2 J/cm³ (n > 90%). Wu 等^[31] 采用原 子层沉积 (ALD)技术方法在 PEI表面生长 Al₂O₃ 镀层, 制备了三明治结构薄膜. 与纯 PEI 薄 膜相比,该三明治结构薄膜在 Eb, Ud, η等方面均 获得显著提升. 然而, 不管是 CVD, PECVD 还是 ALD, 这些沉积工艺都存在制备成本高、产量低等 问题,难以实现大规模工业化生产.

物理气相沉积 (PVD) 技术在材料科学和工程 领域中作为一种关键薄膜沉积技术,具有操作简 便、设备结构简单、无环境污染和成膜质量好等优 点,在电容薄膜金属电极制备过程中发挥着重要作 用^[34,35]. PVD 工艺与电容器的金属电极制备工艺 高度兼容,在生产效率和成本控制方面展现出显著 的优势.热塑性聚酰亚胺 (TPI) 作为一种高性能工 程塑料, 以其高玻璃化转变温度 (T_g) 而著称, 通 常 T_g 高于 200 °C. 这一特性使得 TPI 在高温环境 下仍能保持出色的机械性能和化学稳定性. 尽管 高 T_g 特性意味着 TPI 电介质薄膜在高温环境下 工作时不会受到热损伤或机械性能退化, 但由于在 高温强电场作用下漏电流的迅速增加, 其在高温下 的 η 仍然较低, 导致储能性能相较于室温会显著 恶化.

为了克服 TPI 薄膜在高温强电场下介电储 能性能劣化,本文利用 PVD 技术在 TPI 薄膜表 面沉积不同亚微米级厚度的氧化铝镀层,形成 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构电介质薄膜. 选择氧 化铝作为镀层材料是因为其作为一种常见的宽带 隙 (约 6.7 eV) 绝缘材料, 具有优良的热稳定性、机 械稳定性和化学稳定性, 较高的介电常数 (ε_r 约为 9.0) 和较高的热导率 (约 30 W/(m·K))^[36]. 本文所 制备的 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构电介质薄膜 在高温强电场下的介电储能性能显著提升. 与未经 改性的 TPI 薄膜相比, 三明治结构电介质薄膜在 高温下表现出显著降低的漏电流和显著提高的击 穿强度,从而显著提升了放电能量密度和充放电效 率. 例如, 在 150 和 200 ℃ 时, 镀层厚度为 200 nm 的Al₂O₃/TPI/Al₂O₃三明治结构电介质薄膜在 η为90%时的 U_d分别达到4.06和2.72 J/cm³,相 比如纯 TPI 薄膜分别提升了 98.0%和 349.4%.

2 实验部分

2.1 原材料

TPI 粒料 (型号: XH1015 UCL) 购自沙特阿 拉伯的沙特基础工业公司 (Sabic). 氧化铝溅射靶 (纯度 99.99%) 购自中诺先进材料 (北京) 科技有限 公司. N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 分析纯) 购自上海 阿拉丁生化科技股份有限公司.

2.2 三明治结构电介质薄膜的制备

将 0.2 g TPI 粒料溶于 10 mL NMP 溶剂中, 并在 60 ℃ 下加热搅拌 12 h 以确保其充分溶解. 随后,将得到的澄清透明 TPI 溶液在洁净石英玻 璃上采用流延法铺膜.将涂有 TPI 溶液的石英玻 璃置于 70 ℃ 的鼓风烘箱中干燥 10 h,挥发去除溶 剂形成薄膜,然后转移至真空烘箱,在 200 ℃ 和 0.1 Pa 气压下继续烘烤 10 h,充分去除残留溶剂, 得到 TPI 电介质薄膜. 接下来,采用射频磁控溅射 技术在 TPI 薄膜的两个表面沉积相同厚度的 Al_2O_3 镀层制备三明治结构薄膜. 在磁控溅射仪 (型号: SP-LC6-A06, 砂碁科技股份有限公司)的 腔体充入氩气,将 Al_2O₃ 靶材连接至射频发生器. 样品的旋转速度设定为 8 r/min,保证 Al_2O₃ 均匀 沉积在 TPI 薄膜表面. 整个溅射过程中未施加额 外的直流偏置或加热. 氩气压力控制在 3×10^{-3} torr (1 torr = 133 Pa),射频功率设定为 130 W. 通过 调整沉积时间,在 TPI 薄膜表面分别沉积得到 100,200 和 300 nm 厚的 Al_2O₃ 镀层,分别表示为 TPI-100 nmAl_2O₃,TPI-200 nmAl_2O₃,TPI-300 nm Al_2O₃.

2.3 三明治结构电介质薄膜的微观结构表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, Phenom Pure Desktop, Thermo Scientific) 对 Al_2O_3 镀层的厚度 和形貌进行表征,并与能谱仪 (EDS, Thermo Scientific) 联用进行薄膜表面 Al 元素分析.采用 原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Ico) 对 薄膜表面粗糙度进行表征.采用差示扫描量热仪 (DSC, PerkinElmer DSC 4000) 表征沉积氧化铝 前后 TPI 薄膜的玻璃化转变温度 (T_g). DSC 的测试方法为:取 10 mg 左右样品在氮气环境 (50 mL/min)下,以 10 ℃/min 的加热速率,将样 品从 30 ℃ 加热至 300 ℃,记录 DSC 升温曲线.

2.4 三明治结构电介质薄膜的性能测试

采用离子溅射仪 (ISC150, 深圳速普) 对薄膜 进行双面喷金制备直径为 2.6 mm、厚度为 60 nm 的圆形金电极,用于电性能测试.介电频谱和介电 温谱通过阻抗分析仪 (Keysight E4980AL) 进行测 试,测试频率范围为 10^3 — 10^6 Hz,温度范围为 30—250 °C.不同温度和电场下的漏电流 (电导电 流)通过高压放大器 (Trek Model 624)、电流计 (Keithley 6514)、温控烘箱 (sun systems) 搭建的 测试系统进行测试,电导率则基于漏电流数据通过 公式 $J = \sigma E$ 计算得到.不同温度下的直流击穿场 强通过铁电分析仪 (型号: PK-WGCM20, PolyK Technologies, LLC) 和高压放大器 (Trek Model 624) 进行测试,升压速率为 500 V/s. 电位移-电场 强度曲线 (*D-E* loop) 通过铁电分析仪 (型号: PK-WGCM20, PolyK Technologies, LLC) 进行测试, 测试样品浸没在耐高温绝缘硅油中,测试电压波形 为单极三角波,频率为 100 Hz. 放电能量密度 (*U*_d)和充放电效率(η)根据 *D*-*E* loop 计算得到.

2.5 密度泛函理论计算

使用密度泛函理论 (DFT) 计算 TPI 分子链单 元的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分 子轨道 (LUMO) 能级.本文中的 DFT 计算使用 的是 Gaussian 16 程序包,采用 B3LYP 泛函与 6-31G(d, p) 基组.

3 结果与讨论

3.1 三明治结构电介质薄膜的微观结构

图 1(a) 和图 1(b) 分别展示了通过 PVD 技术 在 TPI 薄膜表面沉积氧化铝镀层形成的三明治结 构薄膜的示意图和实物图. 由于氧化铝镀层厚度在 纳米至亚微米级范围内,因此镀层的存在并未影 响 TPI 薄膜的透明度. 图 1(c) 展示了 TPI 薄膜在 沉积氧化铝镀层前后的 DSC 升温曲线. 结果显示, 纯 TPI 薄膜的 T_g为 261.8 ℃,含有氧化铝镀层的 三明结构薄膜的 Tg 为 264.2 ℃. 沉积氧化铝镀层 后, TPI 薄膜的玻璃化转变温度有所提升, 这表明 氧化铝镀层与 TPI 薄膜之间具有较强的界面结合 力,抑制了界面处 TPI 分子链段的运动能力,从而导 致 T。的提高. 此外, 氧化铝镀层与 TPI 薄膜良好的 界面结合性也得到了 SEM 的验证. 如图 1(d)—(f) 所示,不同氧化铝镀层厚度的三明治结构薄膜的断 面微观结构显示,在有机/无机界面处没有观察到 间隙或缺陷,并且镀层厚度均一,实际厚度与实验 预期基本一致. 接着, 通过 SEM 和 AFM分析了氧 化铝镀层的表面形貌,如图 1(g)—(i) 所示.结果表 明, 纯 TPI 薄膜与 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃三明治结构 薄膜表面均较为平整, 粗糙度较低. 例如, 氧化铝 镀层的表面粗糙度低于 28 nm, 这确保了与金属电 极的良好接触和结合.因此,微观结构的表征说明, 通过 PVD 技术在 TPI 薄膜的表面成功沉积了不 同厚度的氧化铝镀层,且氧化铝镀层与 TPI 薄膜 具有良好的界面结合. 这种结合甚至抑制了 TPI 分子链段的运动,从而提高了其玻璃化转变温度. 此外,氧化铝镀层表面均匀且无明显团簇,粗糙度 较低,显示出优异的连续性和高质量.



图 1 (a) 三明治结构电介质薄膜的结构示意图; (b) Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构薄膜的实物图; (c) TPI 沉积氧化铝镀层前后的 DSC 升温曲线; 不同镀层厚度 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 薄膜的 SEM 图 (d) 100 nm; (e) 200 nm; (f) 300 nm; (g) Al₂O₃/TPI/ Al₂O₃ 薄膜的表面 SEM 照片及 EDS 分析图片; (h) Al₂O₃/TPI/ Al₂O₃ 薄膜表面 AFM 三维照片; (i) 纯 TPI 薄膜表面 AFM 三维照片

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the sandwich-structured dielectric films; (b) photograph of TPI coated with aluminum oxide layer; (c) DSC heating curves of TPI films before and after Al_2O_3 deposition; scanning electron microscope (SEM) images of TPI films with Al_2O_3 coating layers of (d) 100, (e) 200, and (f) 300 nm thickness; (g) SEM images and EDS analysis of the $Al_2O_3/TPI/Al_2O_3$ films; 3D AFM images of the surface of (h) the $Al_2O_3/TPI/Al_2O_3$ films and (i) pristine TPI films.

3.2 三明治结构电介质薄膜的介电性能

 $Al_2O_3/TPI/Al_2O_3 = 明治结构薄膜及纯 TPI$ 薄膜的介电性能展示在图 2 中. 其中,图 2(a)和图 2(b)分别为室温和 200 ℃ 下,所测试样品的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线,由图可知,所有样品的介电常数均随频率的增加而略有降低. $图 2(c)为 <math>Al_2O_3/TPI/Al_2O_3 = 明治结构薄膜在$ 10 kHz下(功率调节器件的常用工作频率^[14])介 电性能随氧化铝镀层厚度的变化规律,很明显,介 电常数随着氧化铝镀层厚度的增加略有提升,原因 在于氧化铝相对较高的介电常数(ε_r 约为 9.0),同 时介电损耗仍维持在较低的水平,与纯 TPI 薄膜 相比无明显变化.图 2(d)为 $Al_2O_3/TPI/Al_2O_3 =$ 明治结构薄膜和纯 TPI 薄膜在 10 kHz 下的介电 温谱,在室温到 250 ℃ 的温度区间中,纯 TPI 和 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构薄膜的介电常数均 随着温度的升高均有略微下降,而介电损耗随温度 的升高几乎没有变化,高温下稳定的介电损耗有利 于高温储能性能的提升.

3.3 肖特基势垒的提升及漏电流的抑制

为了验证三明治结构设计对漏电流的抑制作 用,对 TPI和 TPI-200 nm Al₂O₃薄膜样品进行了 漏电流测试.图 3(a)和图 3(b)为 TPI和 TPI-200 nm Al₂O₃薄膜在 150和 200 ℃ 时漏电流密度 随电场强度的变化.与 TPI 薄膜相比,三明治结 构 TPI-200 nm Al₂O₃薄膜的漏电流在不同电场下



图 2 (a) 常温和 (b) 200 ℃ 温度下 TPI 及其三明治结构薄膜的介电常数与介电损耗随频率的变化; (c) 10 kHz 下样品的介电常数和介电损耗随 Al₂O₃ 镀层厚度的变化; (d) TPI 及其三明治结构薄膜在 10 kHz 下介电常数与介电损耗随温度的变化图

Fig. 2. Dielectric constant and dielectric loss of TPI and its sandwich-structured films as a function of frequency at (a) Room temperature and (b) 200 °C; (c) dielectric constant and dielectric loss at 10 kHz as a function of Al_2O_3 coating thickness; (d) dielectric constant and dielectric loss of TPI and its sandwich-structured films as a function of temperature at 10 kHz.

均显著降低. 例如, 温度为 150 ℃ 时, TPI 薄膜在 250 MV/m下的漏电流密度为 3.19×10^{-7} A/cm², 而 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜的漏电流为 2.77×10^{-8} A/cm², 漏电流密度降低幅度高达 1 个数量级; 温度为 200 ℃ 时, TPI 薄膜在 250 MV/m下的漏 电流密度为 2.37×10^{-6} A/cm², 而 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜的漏电流为 4.00×10^{-7} A/cm², 降低幅 度也接近 1 个数量级. 对应三明治结构薄膜的电导率也得到了显著降低, 如图 3(c) 所示, 在温度为 150 ℃ 时, TPI 薄膜和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜在 250 MV/m下的电导率分别为 1.28×10^{-11} S/m 和 1.11×10^{-12} S/m; 在温度为 200 ℃ 下, TPI 薄膜和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜 K 250 MV/m下的电导

为了研究 Al₂O₃ 镀层对高温电导的抑制机制, 利用 DFT 计算分析了 TPI 和 Al₂O₃ 镀层的能带 结构. 如图 3(d) 所示, TPI 的 LUMO(最低未占分 子轨道) 和 HUMO(最高占据分子轨道) 能级分别 为-2.4 eV 和-6.6 eV, Al₂O₃ 的导带和价带能级分 别为-1.1 eV 和-7.8 eV. 由于 Al₂O₃ 相较于 TPI 具有较高的 LUMO 能级和较低的 HOMO 能级, 电子和空穴在电极/电介质界面的势垒从 Au/TPI 界面的 2.68 和 1.48 eV(图 3(e)) 分别提升到 Au/ Al₂O₃ 界面的 4.0 eV 和 2.7 eV(图 3(f)). 较高的势 垒表明电荷从电极注入到电介质薄膜的难度更大 (即概率更低), 从而抑制电极电荷注入导致的电导 损耗, 这在上述漏电流的测量结果中得到了证实.

对 TPI 和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜电流密度 数据进行拟合,进一步确认了肖特基势全高度的提 升.图 3(a) 和图 3(b) 中的拟合曲线所示,漏电流 随电场变化的实验数据很好地符合肖特基发射模 型,拟合度 *R*² 大于 0.99. 这表明,在高温下,肖特 基发射 (即电荷克服界面肖特基势垒从电极注入电 介质) 是该电介质薄膜的主要导电机制. 拟合曲线 的截距越小,代表势垒高度越高. 由拟合曲线可以 看出, 三明治结构 TPI 薄膜拟合曲线的截距更小,



图 3 (a) 150 和 (b) 200 ℃下 TPI 薄膜在沉积 Al₂O₃ 镀层前后漏电流密度随电场强度的变化; (c) 不同温度下 TPI 薄膜沉积 Al₂O₃ 前后的电导率对比; (d) 密度泛函理论计算得到的 TPI 与 Al₂O₃ 能带示意图; (e) 电极 Au 与电介质 TPI 界面处能带结构图; (f) 电极 Au 与镀层 Al₂O₃ 界面处能带结构图

Fig. 3. Leakage current density of TPI films before and after Al_2O_3 deposition at (a) 150 and (b) 200 °C; (c) comparation of electrical conductivity for TPI films before and after Al_2O_3 deposition at 150 and 200 °C; (d) energy band diagram of TPI and Al_2O_3 obtained from density functional theory (DFT) calculations; (e) energy band structure at the interface between the Au electrode and the TPI dielectric; (f) energy band structure at the interface between the Au electrode and the Al_2O_3 coating.

说明三明治结构 TPI 薄膜具有比纯 TPI 更高的势 垒高度.

接着,对 TPI和 TPI-200 nm Al₂O₃薄膜在高 温下的直流击穿强度 (*E*_b)进行对比研究. Weibull 模型是一种常用于描述材料破坏强度和寿命的统 计模型,能够有效处理由多种随机因素引起的失效 现象,本文采用双参数 Weibull 分布模型^[37]对击 穿强度数据进行拟合分析,其公式为

$$P(E) = 1 - \exp\left[-(E/\alpha)^{\beta}\right], \qquad (1)$$

其中 α 为累积失效概率为 63.2% 时的击穿强度; β 为形状参数,反映击穿强度的分散性, β 越大则 击穿强度数据分布越集中,样品的击穿强度可靠度 越高.如图 4(a)和图 4(b)所示,与 TPI 薄膜相比, TPI-200 nm Al₂O₃ 三明治结构薄膜的 Weibull 击 穿强度显著提升.例如,150 ℃下,TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 薄膜的击穿强度分别为 584 MV/m 和 533 MV/m;200 ℃下,TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 薄膜的击穿强度分别为 478 MV/m和 342 MV/m. 图 4(c) 展示了 TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 薄膜的 击穿强度随温度的变化,虽然两种薄膜的击穿强度 均随温度升高呈下降趋势,但在沉积氧化铝镀层的 薄膜在高温下的击穿强度下降幅度更小. 例如, 从 150 到 200 ℃, TPI 薄膜的击穿强度下降了 55.8%, 而 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜仅下降了 18.2%. 上述 结果表明, Al₂O₃ 镀层有效增强了 TPI 薄膜在高温 下的热电稳定性.

3.4 三明治结构电介质薄膜的高温储能性能

高温漏电流的降低和击穿强度的提升,均有利 于电介质高温储能性能的提升.接下来,测试样品 在不同温度下的电位移-电场强度 (*D-E*)曲线来评 估利用 PVD 技术在 TPI 薄膜表面沉积 Al₂O₃ 后 对高温储能性能的影响,并与纯 TPI 薄膜进行对 比.对 *D-E* 曲线进行积分可获得电介质的储能密 度 (*U*_e),公式为 $U_e = \int_{D_r}^{D_m} EdD$,其中 *D* 为电位移. 可知,电场强度 (*E*) 和电位移 (*D*)越大,储能密度 越高. 充放电效率 (η)可由 $\eta = U_dU_e$ 计算得到,其 中 U_d 为放电能量密度, U_e 为充电能量密度.由公 式可知,同一电场强度下 *D-E* 曲线越瘦窄,则该电 场强度下的充放电效率 η 越高.特别地,对于线性 电介质,有 $U_e = \frac{1}{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 E^2$,其中 ε_r 为电介质的相对 介电常数, ε_0 为真空介电常数.



图 4 (a) 150 和 (b) 200 ℃下 TPI 和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜的韦伯分布击穿强度; (c) 不同温度下 TPI 和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜击穿强度的对比

Fig. 4. Weibull distribution of breakdown strength for TPI and TPI-200 nm Al_2O_3 films at (a) 150 and 200 °C; (c) comparation of the weibull breakdown strength for TPI and TPI-200 nm Al_2O_3 films at different temperatures.



图 5 (a) 纯 TPI 薄膜和 (b) TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜在温度为 150 ℃ 时的电位移-电场强度 (*D-E*) 曲线; (c) 纯 TPI 薄膜和 (d) TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜在温度为 200 ℃ 时的 *D-E* 曲线

Fig. 5. *D-E* loops of (a) pristine TPI and (b) TPI-200 nm Al_2O_3 films at 150 °C; *D-E* loops of (c) pristine TPI and (d) TPI-200 nm Al_2O_3 films at 200 °C.

图 5 为 TPI 和 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构 薄膜分别在温度为 150 和 200 ℃ 时的 *D-E* 曲线. 从图 5 中可以看出, TPI 和 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三 明治结构薄膜的最大电位移值均随着电场强度的 升高而增加, 电位移与电场强度基本呈线性关系, 意味着更高的电场强度会使材料具有更高的电位 移值. 与 TPI 相比, TPI-200 nm Al₂O₃ 三明治 结构薄膜具有更高的击穿强度, 能耐受更高的电 场强度, 因此能获得更大的电位移. 例如, 200 ℃ 时, TPI 和 TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜的最大电位移 分别为 0.012 C/m² 和 0.017 C/m². 此外, 从图 5 中还可以看出, 与 TPI 相比, 在相同电场强度下, TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜表现出更瘦窄的 *D-E* 曲 线. 这归因于氧化铝镀层对漏电流的有效抑制, 从 而显著地降低了电导损耗, 表明其具有更高的充放 电效率.

从 D-E 曲线计算得到的放电能量密度 (U_d) 和 充放电效率 (η) 随电场强度的变化如图 6(a) 和 图 6(b) 所示.由于氧化铝镀层对漏电流的抑制,不 同镀层厚度的 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构薄膜 在不同电场强度下的高温充放电效率均有所提升, 尤其在高电场下提升更为显著.研究结果表明,镀 层厚度为 200 nm 时,对充放电效率的提升最显著. 这可能是因为,当镀层厚度低于 200 nm 时,无法 有效抑制电极电荷的注入;而当镀层厚度高于 200 nm 时,所需的沉积时间更长,制备过程中可能 引入更多的缺陷.例如,当温度为 200 °C 时,TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜在 350 MV/m下的 η 为 93.0%, 而 TPI 薄膜仅为 72.9%.充放电效率和击穿强度

的提升,使Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构薄膜的放 电能量密度显著提高. 例如, 在 150 °C 且 η > 90% 时, TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜的 U_d 为 4.06 J/cm³, 而 TPI 薄膜仅为 2.05 J/cm³, 提升幅度达到 98.0%; 在 200 ℃ 且 η > 90% 时, TPI-200 nm Al₂O₃ 薄膜 的 U_d 为 2.72 J/cm³, 而 TPI 薄膜仅为 0.66 J/cm³, 提升幅度高达 349.4%. 图 6(d) 展示了 350 MV/m 电场强度下, TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 薄膜的能 量密度损耗. 在 150 ℃ 时, TPI-200 nm Al₂O₃薄 膜的能量密度损耗为 0.14 J/cm³, 而 TPI 薄膜的 能量密度损耗高达 0.29 J/cm³; 在 200 ℃ 时, TPI-200 nm Al₂O₃薄膜的能量密度损耗为 0.16 J/cm³, 而 TPI 薄膜则高达 0.75 J/cm³. 因此, 三明治结构 薄膜表现出更低的能量密度损耗,这意味着其在充 电过程中存储的能量能够更有效地释放.这不仅可 以避免能量的浪费,还可以防止由于能量损耗导致 材料发热老化,从而避免对材料性能的影响.



图 6 (a) 150 ℃ 和 (b) 200 ℃ 温度下放电能量密度 (U_e) 和充放电效率随电场强度的变化曲线; (c) 不同温度下 TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 电介质薄膜在 90% 效率时的放电能量密度对比; (d) 不同温度下 TPI-200 nm Al₂O₃和 TPI 电介质薄膜在电场强度 350 MV/m 下能量密度损失的对比

Fig. 6. Discharge energy density (U_e) and charge-discharge efficiency (η) at different electric fields at (a) 150 °C and (b) 200 °C; (c) comparation of the discharge energy density at 90% efficiency for TPI-200 nm Al₂O₃ and TPI films at 150 and 200 °C; (d) comparation of energy density loss at 350 MV/m for TPI-200 nm Al₂O₃ and TPI films at 150 and 200 °C.

4 结 论

通过 PVD 技术设计制备了有机/无机三明治 结构的 Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 电介质薄膜. 氧化铝镀 层与 TPI 之间具有优异的界面结合性, 显著地提 高了 TPI 在高温下的介电储能性能. 氧化铝镀层 的存在提高了肖特基势垒,抑制了电极电荷的注 入,不仅显著地降低了高温下的漏电流,还提高了 高温下的击穿强度. 最终, Al₂O₃/TPI/Al₂O₃三明 治结构薄膜在高温下获得了优异的放电能量密度 (U_d)和充放电效率 (η). 例如, 当氧化铝镀层厚度 为 200 nm 时, Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治结构薄膜 在 150 和 200 ℃ 且 η > 90% 时的 U_d分别达到 4.06 J/cm³和 2.72 J/cm³, 相比纯 TPI 薄膜分别提 升了 98.0% 和 349.4%. Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ 三明治 结构薄膜在高温强电场下的优异性能使其在新能 源汽车、航空航天和光伏发电等领域展现出广阔的 应用前景.

参考文献

- Zha J W, Zha L J, Zheng M S 2023 Acta Phys. Sin. 72 018401 (in Chinese) [查俊伟, 查磊军, 郑明胜 2023 物理学报 72 018401]
- [2] Zhang M, Lan S, Yang B B, Pan H, Liu Y Q, Zhang Q H, Qi J L, Chen D, Su H, Yi D, Yang Y Y, Wei R, Cai H D, Han H J, Gu L, Nan C W, Lin Y H 2024 Science 384 185
- [3] Luo H, Wang F, Guo R, Zhang D, He G H, Chen S, Wang Q 2022 Adv. Sci. 9 2202438
- [4] Chen J, Pei Z T, Chai B, Jiang P K, Ma L, Zhu L, Huang X Y 2023 Adv. Mater. 2308670
- [5] Ho J, Jow T R 2012 IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul. 19 990
- [6] Zhang Q, Chen X, Zhang B, Zhang T, Lu W, Chen Z, Liu Z, Kim S H, Donovan B, Warzoha R J, Gomez E D, Bernholc J, Zhang Q M 2021 Matter 4 2448
- [7] Li Q, Yao F Z, Liu Y, Zhang G, Wang H, Wang Q 2018 Annu. Rev. Mater. Res. 48 219
- [8] Ho J S, Greenbaum S G 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 29189
- [9] Zhang Q, Chen X, Zhang T, Zhang Q M 2019 Nano Energy 64 103916
- [10] Zhang Q, Li D, Zhong Y, Hu Y, Huang S, Dong S, Zhang Q 2024 Energy Environ. Sci. In Press
- [11] Wang R, Zhu Y, Fu J, Yang M, Ran Z, Li J, Li M, Hu J, He J, Li Q 2023 Nat. Commun. 14 2406
- [12] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q, Runt J, Zhang Q M 2020 Sci. Adv. 6 eaax6622

- [13] Dong J F, Deng X L, Niu Y J, Pan Z Z, Wang H 2020 Acta Phys. Sin. 69 217701 (in Chinese) [董久锋, 邓星磊, 牛玉娟, 潘 子钊, 汪宏 2020 物理学报 69 217701]
- [14] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S, Zhang G, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson T N, Wang Q 2015 Nature 523 576
- [15] Pei J, Yin L, Zhong S, Dang Z 2023 Adv. Mater. 35 2203623
- [16] Wu F, Xie A, Jiang L, Mukherjee S, Gao H, Shi J, Wu J, Shang H, Sheng Z, Guo R, Wu L, Liu J, Suss M E, Terzis A, Li W, Zeng H 2023 Adv. Funct. Mater. 33 2212861
- [17] Min D, Ji M, Li P, Gao Z, Liu W, Li S, Liu J 2021 IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 28 2011
- [18] Li H, Ai D, Ren L, Yao B, Han Z, Shen Z, Wang J, Chen L, Wang Q 2019 Adv. Mater. 31 1900875
- [19] Li Q, Cheng S 2020 IEEE Electr. Insul. Mag. 36 7
- [20] Rui G C, Bernholc J, Zhang S H, Zhang Q M 2024 Adv. Mater. 2311739
- [21] Yuan C, Zhou Y, Zhu Y, Liang J, Wang S, Peng S, Li Y, Cheng S, Yang M, Hu J, Zhang B, Zeng R, He J, Li Q 2020 *Nat. Commun.* **11** 3919
- [22] Zhou Y, Zhu Y, Xu W, Wang Q 2023 Adv. Energy Mater. 13 2203961
- [23] Li Z, Zhang Y, Pan Z, Fan X, Li P, Chen W, Liu J, Li W 2024 ACS Appl. Mater. Interfaces 16 10756
- [24] Ai D, Li H, Zhou Y, Ren L, Han Z, Yao B, Zhou W, Zhao L, Xu J, Wang Q 2020 Adv. Energy Mater. 10 1903881
- [25] Tan D Q 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1808567
- [26] Zhang T, Sun H, Yin C, Jung Y H, Min S, Zhang Y, Zhang C, Chen Q, Lee K J, Chi Q 2023 Prog. Mater. Sci. 140 101207
- [27] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J, Wang Q 2018 Adv. Mater. 30 1805672
- [28] Li H, Chang B S, Kim H, Xie Z, Lainé A, Ma L, Xu T, Yang C, Kwon J, Shelton S W, Klivansky L M, Altoé V, Gao B, Schwartzberg A M, Peng Z, Ritchie R O, Xu T, Salmeron M, Ruiz R, Sharpless K B, Wu P, Liu Y 2023 Joule 7 95
- [29] Cheng S, Zhou Y, Hu J, He J, Li Q 2020 IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 27 498
- [30] Cheng S, Zhou Y, Li Y S, Yuan C, Yang M C, Fu J, Hu J, He J L 2021 Energy Storage Mater. 42 445
- [31] Wu X, Song G, Zhang X, Lin X, Ivry Y, Tan D Q 2022 *Chem. Eng. J.* **450** 137940
- [32] Azizi A, Gadinski M R, Li Q, AlSaud M A, Wang J, Wang Y, Wang B, Liu F, Chen L, Alem N, Wang Q 2017 Adv. Mater. 29 1701864
- [33] Li Y F, Xue W Q, Li Y C, Zhan Y H, Xie Q, Li Y K, Zha J W 2024 Acta Phys. Sin. 73 027702 (in Chinese) [李雨凡, 薛文 清, 李玉超, 战艳虎, 谢倩, 李艳凯, 查俊伟 2024 物理学报 73 027702]
- [34] Pan L, Wang F, He Y, Du G 2022 2022 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Applications (ICHVE) Chongqing, China, 2022-09-25, 2022 pp1–4
- [35] Li J, Ren G K, Chen J, Chen X, Wu W, Liu Y, Chen X, Song J, Lin Y H, Shi Y 2022 *JOM* 74 3069
- [36] Bao Z, Du X, Ding S, Chen J, Dai Z, Liu C, Wang Y, Yin Y, Li X 2022 ACS Appl. Energy Mater. 5 3119
- [37] Dissado L, Fothergill J, Wolfe S, Hill R 1984 IEEE Trans. Electr. Insul. EI-19 227

Design, fabrication, and high-temperature dielectric energy storage performance of thermoplastic polyimide/aluminum oxide sandwich-structured flexible dielectric films^{*}

Zhuo Jun-Tian¹⁾²⁾ Lin Ming-Hao¹⁾²⁾ Zhang Qi-Yan^{1)2)†}

Huang Shuang-Wu¹⁾²⁾

1) (State Key Laboratory of Radio Frequency Heterogeneous Integration, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

2) (College of Electronics and Information Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(Received 16 June 2024; revised manuscript received 16 July 2024)

Abstract

Dielectric capacitors are essential components in advanced electronic and power systems due to their high power densities, fast charge-discharge rates, low losses, and excellent cycling stabilities. Polymer dielectrics, such as biaxially oriented polypropylene (BOPP), are preferred dielectric materials for high-voltage capacitors because of their high breakdown strength, flexibility, and easy processing. However, their relatively low thermal stability limits their applications in high-temperature environments, such as in electric vehicles and photovoltaic power generation systems. In this study, sandwich-structured dielectric films are prepared by using physical vapor deposition (PVD) to deposit aluminum oxide (Al_2O_3) layers onto thermoplastic polyimide (TPI) films to achieve high capacitive energy storage at high temperatures. The TPI films are chosen for their high glass transition temperature (T_g), while Al_2O_3 layers are deposited to enhance the Schottky barrier, thereby suppressing electrode charge injection, reducing leakage current, and improving breakdown strength at high temperatures. Various characterization techniques are employed to assess the microstructure, dielectric properties, and energy storage performance of the prepared $Al_2O_3/TPI/Al_2O_3$ sandwich-structured films. The results demonstrate that the Al_2O_3 coating exhibits excellent interfacial adhesion with TPI films, successfully inhibiting charge injection and thereby reducing leakage current. For instance, at 150 °C and 250 MV/m, the



^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52203096) and the Shenzhen Science and Technology Innovation Program, China (Grant Nos. RCBS20221008093110036, ZDSYS20220527171402005).

 $[\]dagger$ Corresponding author. E-mail: <code>zhangqy15@tsinghua.org.cn</code>

leakage current density of TPI film is 3.19×10^{-7} A/cm², whereas for Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ sandwich-structured film, its leakage current density is 2.77×10^{-8} A/cm², a decrease of one order of magnitude. The suppression of charge injection and reduction of leakage current contribute to outstanding discharge energy density (U_d) and charge-discharge efficiency (η) at high temperatures. Specifically, at high temperatures of 150 and 200 °C, the U_d reaches 4.06 and 2.72 J/cm³, respectively, with $\eta > 90\%$, i.e. increasing 98.0% and 349.4% compared with those of pure TPI films. Furthermore, the PVD process used for fabricating these sandwich-structured films is highly compatible with existing methods of producing metal electrodes in capacitors, offering significant advantages in production efficiency and cost control. This study suggests that the Al₂O₃/TPI/Al₂O₃ sandwich-structured films, prepared by using the PVD process and exhibiting exceptional high-temperature capacitive energy storage performance, are highly promising for applications in environments with high temperatures and high electric fields.

Keywords: dielectric capacitors, energy density, sandwich structure, physical vapor deposition

PACS: 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-

DOI: 10.7498/aps.73.20240838





Institute of Physics, CAS

热塑性聚酰亚胺/氧化铝三明治结构柔性电介质薄膜的设计制备及其高温介电储能性能 卓俊添 林铭浩 张齐艳 黄双武 Design, fabrication, and high-temperature dielectric energy storage performance of thermoplastic

polyimide/aluminum oxide sandwich-structured flexible dielectric films

Zhuo Jun-Tian Lin Ming-Hao Zhang Qi-Yan Huang Shuang-Wu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 73, 177701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240838 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.73.20240838 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

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage 物理学报. 2020, 69(21): 217701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006

三明治结构柔性储能电介质材料研究进展

Research progress of flexible energy storage dielectric materials with sandwiched structure 物理学报. 2024, 73(2): 027702 https://doi.org/10.7498/aps.73.20230614

基于亚波长光栅和三明治结构的偏振无关微环谐振器的设计与仿真

Design and simulation of polarization-insensitive ring resonator based on subwavelength grating and sandwiched structure 物理学报. 2021, 70(12): 124201 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201965

基于 $Si_3N_4/SiN_y/Si_3N_4$ 三明治结构的偏振无关1 × 2多模干涉型解复用器的设计

 $Design of polarization-insensitive 1 \ \times \ 2 \ multimode \ interference \ demultiplexer \ based \ on \ Si_3N_4/SiN_x/Si_3N_4 \ sandwiched \ structure \ N_3N_4/SiN_x/Si_3N_4 \ sandwiched \ structure \ sandwiched \ structure \ Si_3N_4/SiN_x/Si_3N_4 \ sandwiched \ structure \ sandwiched \$

物理学报. 2020, 69(5): 054206 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191449

GeV重离子束辐照LiF引起的晶体内部结构改变

Internal structural changes in crystals induced by GeV heavy ion beam irradiation of LiF 物理学报. 2024, 73(15): 156401 https://doi.org/10.7498/aps.73.20240717

聚偏氟乙烯基复合材料储能特性优化策略

Optimization strategies for energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites 物理学报. 2023, 72(1): 018401 https://doi.org/10.7498/aps.72.20222012