

Al₂O₃ 单晶三明治结构的高温热激发电流^{*}

李盛涛 成鹏飞 李建英

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室,西安 710049)

(2007 年 7 月 9 日收到,2008 年 8 月 14 日收到修改稿)

以 Al₂O₃ 单晶和具有三明治结构的 Al₂O₃ 单晶-Bi₂O₃-Al₂O₃ 单晶试样为研究对象,测量了在室温到 750 °C 之间升温过程和降温过程中这两种试样的热激发电流,仅在三明治结构试样中检测到了热激发电流.随测量过程中升温速率的增大,降温过程中的热激发电流逐渐减小.认为热激发电流是由缺陷离子的扩散所引起,通过扩散活化能的计算发现有两种缺陷参与了热激发电流的形成.

关键词:热激发电流,缺陷,扩散

PACC:6170T,6630J

1. 引 言

电介质材料由于热的作用而在外电路中形成电流的现象和机理研究一直是电介质物理研究中的重要内容.一般认为,热释电效应中出现的电荷或电流是热过程引起极化改变,从而对自由电荷的吸引能力发生变化的结果.属于具有特殊极性方向的 10 个极性点群的晶体或经过强直流电场处理的铁电陶瓷和驻极体具有热释电性^[1,2].极化过程中注入的电荷或者引起的极化也能造成热刺激电流^[3].有趣的是,添加 Bi₂O₃ 或 Pr₂O₃ 的 ZnO 压敏陶瓷能从 400 °C 附近起产生热激发电流.该热激发电流对于理解 ZnO 压敏陶瓷晶界势垒的形成及其势垒的稳定性具有重要意义^[4],但由于 ZnO 压敏陶瓷是由半导电的 ZnO 晶粒和绝缘的晶界层组成的,故难以确定高温热激发电流产生的机理.

Al₂O₃ 单晶具有刚玉型结构,为三方晶系,空间群 $D_{3d}^6-R\bar{3}mc$ 具有对称中心晶体结构^[5].按照热释电理论,当温度变化时没有热释电电流.如果在单晶之间夹以杂质薄层,高温下这些杂质离子可能在浓度梯度的作用下扩散,形成可观测的热激发电流^[4].因此,本文选择 Al₂O₃ 单晶^[6]作为研究对象,制备了 Al₂O₃ 单晶试样和在高温下烧结而成的具有三明治结构的 Al₂O₃ 单晶-Bi₂O₃-Al₂O₃ 单晶试样.研究了在室温到 750 °C 之间升温过程和降温过程中这两种试

样的热激发电流的规律,探讨了其热激发电流的产生机理.这有助于理解 ZnO 压敏陶瓷的高温热激发电流的形成原因和理解电介质晶体中缺陷运动的规律.

2. 实 验

2.1. 试样制备

样品 α -Al₂O₃ 晶体为刚玉型结构,晶面为 (0001),尺寸为 10 mm × 10 mm × 0.5 mm 的正方形片状.在 Al₂O₃ 单晶端面上涂敷一层很薄的 Bi₂O₃ 层,叠放在一起,压紧烘干,并在压紧状态下以 1200 °C 的高温烧结 2 h,制成 Al₂O₃ 单晶-Bi₂O₃-Al₂O₃ 单晶的三明治结构试样.在 Al₂O₃ 单晶试样和三明治结构试样的两个端面涂敷 Ag 浆,在 530 °C 烧结 40 min 制成烧 Ag 电极. Al₂O₃ 单晶试样和 Al₂O₃ 单晶-Bi₂O₃-Al₂O₃ 单晶三明治结构试样示意图分别如图 1(a)和 (b)所示.

2.2. 实验测试

当温度为 910 °C 时烧 Ag 电极会软化,故每次测量的温度不高于 750 °C,这可以保证烧 Ag 电极的完整性、电极与引线之间良好的电接触,从而保证每次热循环中测量的一致性.导线采用直径为 0.25 mm 的镍铬导线,两根导线具有相同长度,以降低接触电

* 国家自然科学基金(批准号:50477023)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-07-0670)资助的课题.

势的影响.将引线压接到试样的烧 Ag 电极上,保证试样与引线之间的良好接触.图 2 为热激发电流测量装置示意图,外接精度为 $0.01 \mu A$ 的微安表测量热激发电流,试样向上的面作为正极方向.电阻炉内的温度可以精确控制,温度的测量精度为 $\pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.设置升温速率为 $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 在 $735 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 10 min .然后随炉降温,从 $735 \text{ } ^\circ\text{C}$ 下降到 $500 \text{ } ^\circ\text{C}$,降温速率为 $3\text{--}5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$.

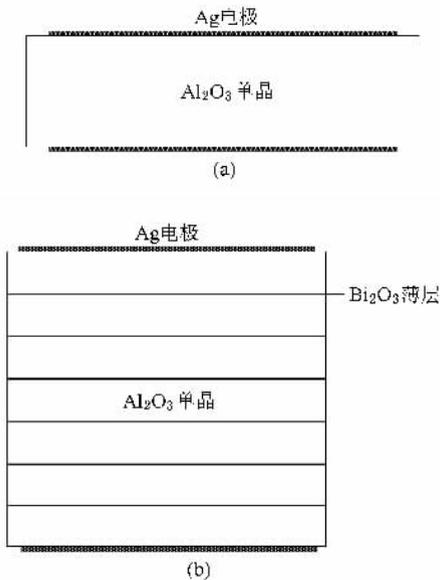


图 1 Al_2O_3 单晶试样和 Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 - Al_2O_3 单晶三明治结构试样结构示意图 (a) Al_2O_3 单晶试样 (b) Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 - Al_2O_3 单晶三明治结构试样

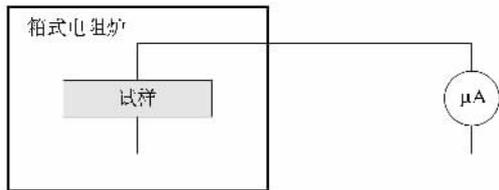


图 2 热激发电流测量装置示意图

3. 实验结果

3.1. Al_2O_3 单晶试样和三明治结构试样的高温热激发电流

比较了 Al_2O_3 单晶试样和 Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 薄层- Al_2O_3 单晶三明治结构试样的高温热激发电流. Al_2O_3 单晶试样在以 $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 $735 \text{ } ^\circ\text{C}$ 、保温 10 min 以及随炉降温的整个过程中,外电路中

都没有观测到电流.这与热释电理论的预计符合,没有特殊极性方向的 Al_2O_3 单晶不出现热释电.而三明治结构试样在同样的升温、保温和降温过程中,在外电路中测量到了显著的热释电电流.图 3 给出了 Al_2O_3 单晶试样和三明治结构试样在升温过程对热激发电流测量结果的比较.

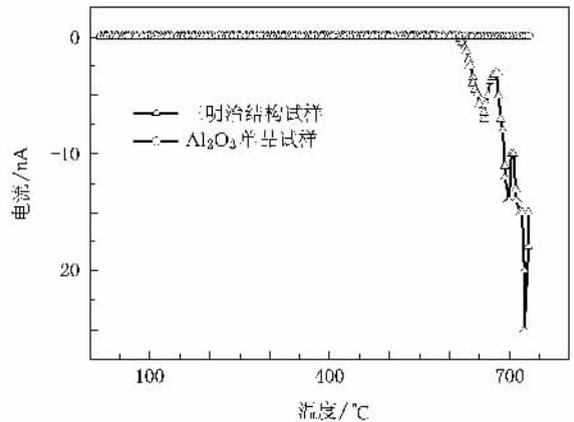


图 3 Al_2O_3 单晶试样和三明治结构试样在升温过程中热激发电流的比较

三明治结构试样在升温过程和降温过程中测量到的热激发电流与温度的关系如图 4 所示.从图 4 可以看到,升温过程中测量得到三明治结构试样的热激发电流为负值,总的趋势是随着温度的升高电流不断增大.升温过程的热激发电流出现的温度为 $620 \text{ } ^\circ\text{C}$.从降温过程的热激发电流曲线可以看到,降温过程的电流值与升温过程的电流值几乎相等,但是方向相反.电流为零时的电流终止温度点为 $540 \text{ } ^\circ\text{C}$.升温过程的电流起始温度($620 \text{ } ^\circ\text{C}$)高于降温过程的电流终止温度($540 \text{ } ^\circ\text{C}$),差值为 $80 \text{ } ^\circ\text{C}$.这符合热过程的一般规律.

值得注意的是,在升温过程中热激发电流不稳定、波动大.这可能是由箱式电阻炉的可控硅电路和加热部分对测量回路的干扰引起.由于升温过程的电流值与降温过程的电流值几乎相等,只是方向相反,还由于降温方式为随炉降温,在降温过程中切断了电源,避免了加热电源对测量的干扰,所以下面仅给出降温过程的热激发电流测量结果.

3.2. 热循环对三明治结构试样降温热激发电流的影响

把一次完整的升温、保温和降温过程称为一次热循环.在每次热循环过程中,测量了降温过程的热

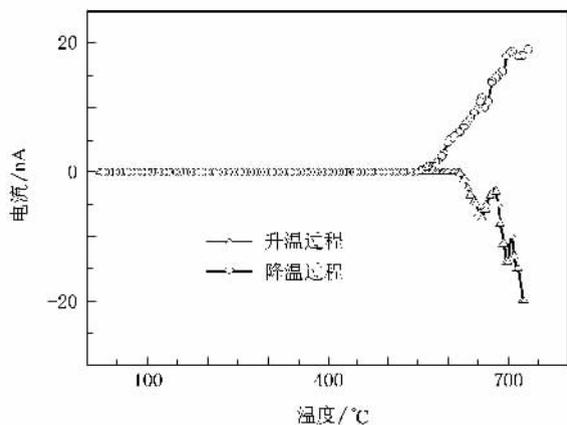


图4 三明治结构试样在升温过程和降温过程中的热激发电流与温度的关系

释电电流. 热循环次数对三明治结构试样降温热激发电流的影响如图5所示. 从图5可以看出, 第一次热循环时的热释电电流较小, 第二次热循环时的电流突然增大, 然后随着热循环次数的增加, 热释电电流趋于稳定.

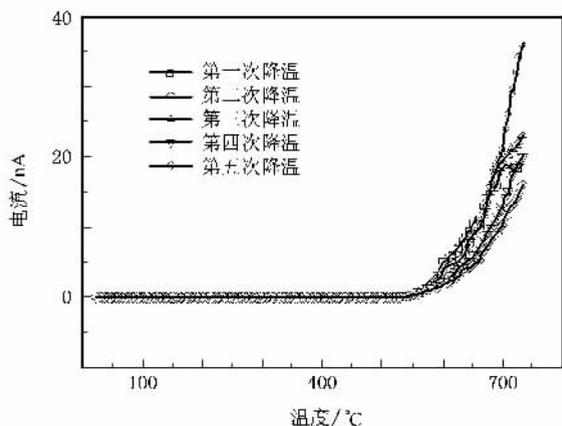


图5 热循环对三明治结构试样降温热激发电流的影响

3.3. 升温速率对三明治结构试样降温热激发电流的影响

对于已经历了多次热循环, 热激发电流基本稳定的三明治结构试样, 研究了升温速率对该试样降温热激发电流的影响, 结果如图6所示. 从图6可以看到, 在所研究的升温速率范围内, 升温速率显著地影响降温热激发电流. 随着升温速率的提高, 热激发电流下降, 热激发电流终止温度向低温方向移动. 由于试验中的降温速率保持一致, 降温过程中的电子电流应该不变, 因此该电流不可能是电子的温差电势电流. 据此可推测, 该电流是缺陷离子在升温过程

中形成浓度梯度的结果. 随着升温速率的增大, 越来越多的缺陷离子不能跟上温度的变化, 于是参与扩散的缺陷离子数减少, 导致降温过程中的热激发电流也下降. 由于升温速率的增大, 离子在温度场下受到的驱动力增强, 相同温度下离子的分布更加不均衡, 于是这些非平衡离子在降温阶段向平衡状态的回归在较低温度下也可以实现, 使热激发电流终止温度向低温方向移动.

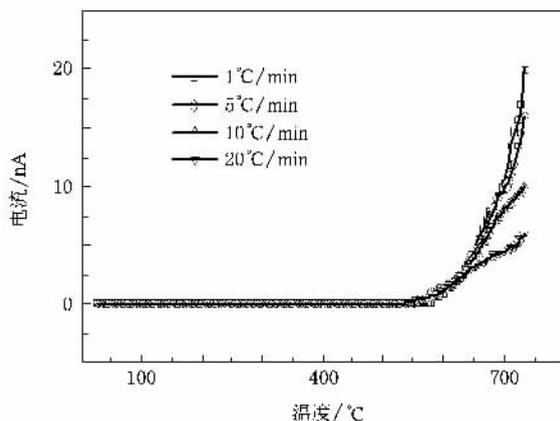
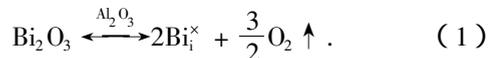


图6 升温速率对三明治结构试样降温热激发电流的影响

4. 分析与讨论

在高温热过程中, Al_2O_3 单晶试样无论在升温过程中还是在降温过程中都没有检测到电流. 而 Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 薄层- Al_2O_3 单晶三明治结构试样无论在升温过程中还是在降温过程中都检测到了热激发电流. 所用的样品是没有任何电学经历的新鲜样品, 不存在电学弛豫现象, 即不存在热刺激电流产生的条件——高温下的极化, 也就不可能是热刺激电流.

三明治结构试样与 Al_2O_3 单晶试样的唯一差异是三明治结构试样中引入了 Bi_2O_3 . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有刚玉型结构, Al^{3+} 占据 $2/3$ 的氧八面体空隙, 另外的 $1/3$ 氧八面体空隙空着. 离子半径为 0.102 nm 的 Bi^{3+} 可能进入由离子半径为 0.132 nm 的 O^{2-} 组成的氧八面体, 形成填隙缺陷 Bi_i^{\times} , 即



但是, Bi^{3+} 相对于 O^{2-} 组成的氧八面体还是比较大, 不容易进入 Al_2O_3 单晶, 因此会形成 Bi^{3+} 的浓度梯度. Bi^{3+} 的浓度梯度可能是造成三明治结构试样出现高温热激发电流的原因.

Al_2O_3 单晶是良好的绝缘体, 纯 Al_2O_3 单晶的电

阻率在室温下为 $10^{18} \Omega\text{cm}$, 在 1500°C 下为 $10^9 \Omega\text{cm}$. 因此, 在 500°C 附近测量了三明治结构试样的电阻与温度关系. 根据固体电介质离子电导的一般表达式, 电阻 R 可表示为

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Phi_R}{k_B T}\right), \quad (2)$$

式中 R_0 为常数, Φ_R 为电阻的活化能, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

根据(2)式, 将电阻与绝对温度的倒数 T^{-1} 作图如图7所示. 由此可以计算出三明治结构试样中离子迁移的活化能 $\Phi_R = 1.154 \text{ eV}$.

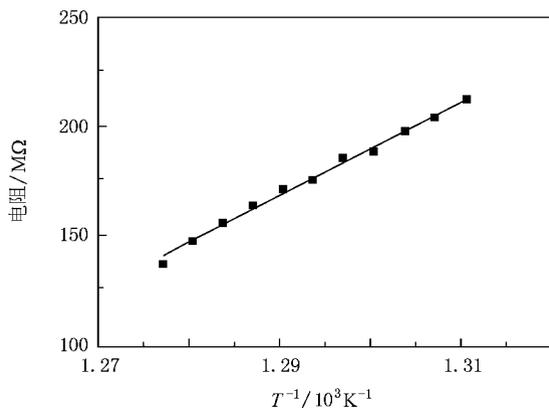


图7 三明治结构试样的电阻与绝对温度倒数 T^{-1} 的关系

三明治结构试样的 Al_2O_3 晶体中杂质点缺陷在升温过程中有向晶体内部扩散的趋势, 而在降温过程中有向晶体表面扩散偏聚的趋势. 因此可以推测, 高温热激发电流是由杂质点缺陷在升温过程或者降温过程中的扩散所致. 下面仅研究降温过程中的热激发电流. 这时的热激发电流, 即扩散电流为

$$I = SqD \frac{dn}{dx}, \quad (3)$$

式中 I 为电流, S 为试样面积, dn/dx 为在升温过程结束时形成的可以扩散的某种杂质点缺陷浓度梯度, D 为点缺陷的扩散系数,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right).$$

由于 dn/dx 与扩散系数的指数项相比可以忽略, 于是热激发电流与绝对温度的关系可以表示为

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Phi_I}{k_B T}\right),$$

因而

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{\Phi_I}{k_B T}, \quad (4)$$

式中 I_0 为常数, Φ_I 为电流的活化能.

采用(4)式对图6中不同升温速率下三明治结构试样降温热激发电流曲线进行处理, 得到的拟合结果如图8所示. 从图8可以发现, 当升温速率为 $1, 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 可用一条直线拟合; 当升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 也可用一条直线拟合; 但是当升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 必须用折线拟合. 因此, 升温速率为 $1-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 活化能 $\Phi_{IA} = 1.313 \text{ eV}$; 当升温速率为 $10-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 活化能 $\Phi_{IB} = 0.559 \text{ eV}$, 如图9所示.

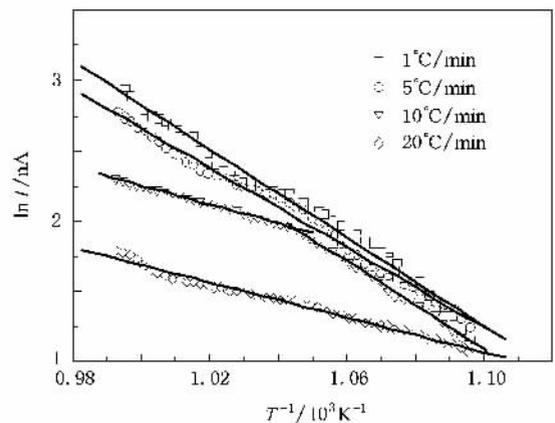


图8 不同升温速率下三明治结构试样的热激发电流对数 $\ln I$ 与绝对温度倒数 T^{-1} 的关系

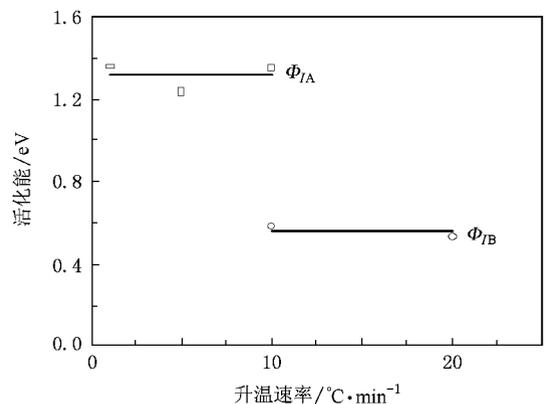


图9 三明治结构试样的热激发电流活化能与升温速率的关系

如果有 N 种点缺陷参与扩散过程, 那么(3)式应当表示为

$$I = \sum_{i=1}^N Sq_i D_i \left(\frac{dn}{dx}\right)_i,$$

其中 q_i 为第 i 种点缺陷的电荷, D_i 为第 i 种点缺陷的扩散系数, $\left(\frac{dn}{dx}\right)_i$ 为在升温过程结束时形成的可

以扩散的第 i 种点缺陷浓度梯度.

在本文的研究工作中检测到两种点缺陷,热激发电流与绝对温度 T 的关系可以表示为

$$I = Sq_A \left(\frac{dn}{dx} \right)_A D_{0A} \exp \left(- \frac{\Phi_{IA}}{k_B T} \right) + Sq_B \left(\frac{dn}{dx} \right)_B D_{0B} \exp \left(- \frac{\Phi_{IB}}{k_B T} \right). \quad (5)$$

当升温速率为 $1-10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,无论是活化能高的点缺陷 A ($\Phi_{IA} = 1.313 \text{ eV}$) 还是活化能低的点缺陷 B ($\Phi_{IB} = 0.559 \text{ eV}$),随着温度的升高都能运动并形成浓度梯度,而且降温过程中的热激发电流主要是点缺陷 A 形成的浓度梯度的贡献.当升温速率高于 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,由于点缺陷 B 的扩散活化能低 ($\Phi_{IB} = 0.559 \text{ eV}$),只有点缺陷 B 能够运动并形成浓度梯度.因此,降温过程中的热激发电流主要是点缺陷 B 形成的浓度梯度的贡献.当升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,点缺陷 A 和 B 的贡献都能表现出来.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的电导率主要来自于氧离子,分子动力学计算结果表明其活化能约为 $1.5 \text{ eV}^{[7]}$,与本文计算的点缺陷 A ($\Phi_{IA} = 1.313 \text{ eV}$) 相近.因此,产生

热激发电流的缺陷可能是来自于晶界区域 O^{2-} 和 Bi^{3+} 形成的浓度梯度.

5. 结 论

1)从室温到 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶不存在热激发电流,而具有三明治结构的 Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 - Al_2O_3 单晶试样表现出显著的热激发电流.

2)降温过程中的热激发电流随升温速率的增大而减小,该电流不可能是电子的热电势电流,而是缺陷离子所引起扩散电流.

3)具有三明治结构的 Al_2O_3 单晶- Bi_2O_3 - Al_2O_3 单晶试样中存在 A 和 B 两种缺陷,活化能分别为 1.3 和 0.6 eV .当升温过程的升温速率低于 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,降温过程中的热激发电流主要由点缺陷 A 引起;而当升温过程的升温速率高于 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,降温过程中的热激发电流主要由点缺陷 B 引起.分析认为,缺陷 A 和 B 分别对应于晶界区域的氧离子和铋离子.

- [1] Zhong W L 1996 *Physics of Ferroelectricity* (Beijing: Science Press) p487 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学(北京:科学出版社)第 487 页]
- [2] Liu H, Pu C H, Gong X G, Wang Z H, Huang H D, Li Y R, Xiao D Q, Zhu J G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6123 (in Chinese) [刘洪、蒲朝辉、龚小刚、王志红、黄惠东、李言荣、肖定全、朱建国 2006 物理学报 **55** 6123]
- [3] Turnhout J V 1980 *Thermally Stimulated Discharge of Polymer in Electrets* (Berlin: Springer-Verlag)
- [4] Li S T, Liu F Y, Jin H Y 1996 *J. Mater. Res.* **10** 170 (in

Chinese) [李盛涛、刘辅宜、金海云 1996 材料研究学报 **10** 170 页]

- [5] Shi C X 1994 *A Dictionary of Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p258 (in Chinese) [师昌绪 1994 材料大辞典(北京:化学工业出版社)第 258 页]
- [6] Shao K Z 1955 *Atom Structure of Minerals* (Beijing: Geological Press) p104 (in Chinese) [邵克忠 1955 矿物的原子构造(北京:地质出版社)第 104 页]
- [7] Pan J, Öjjerholm J, Belonoshko A B, Rosengren A, Leygraf C 2004 *Phil. Mag. Lett.* **84** 781

Thermal stimulated current in sandwiched Al_2O_3 single crystal samples^{*}

Li Sheng-Tao Cheng Peng-Fei Li Jian-Ying

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

(Received 9 July 2007 ; revised manuscript received 14 August 2008)

Abstract

Thermal stimulated current in Al_2O_3 single crystal and sandwiched Al_2O_3 single crystal- Bi_2O_3 - Al_2O_3 single crystal samples was measured during the heating , soaking and cooling processes . It was found that the thermal stimulated current can be detected in sandwiched samples , while no current was observed in the Al_2O_3 single crystal sample . With the increase of heating rate , the thermal stimulated current measured during cooling decreases , which implies that the thermal stimulated current is induced by defect ions . The calculation of active energy shows that there are two kinds of defect ions involved in producing the thermal stimulated current .

Keywords : thermal stimulated current , defect , diffusion

PACC : 6170T , 6630J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50477023) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET-07-0670).