

高压下缺陷对锐钛矿相 TiO_2 多晶电输运性能的影响: 交流阻抗测量*

王月¹⁾ 邵渤淮¹⁾ 陈双龙¹⁾ 王春杰^{1)†} 高春晓²⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121013)

2) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2023年1月4日收到; 2023年4月5日收到修改稿)

采用高压原位阻抗谱测量技术对锐钛矿 TiO_2 多晶的电输运性质进行了系统研究. 在 6.4, 11.5 和 24.6 GPa 压力处发现了晶粒和晶界的电阻、参数因子和弛豫频率的反常变化行为. 研究分析表明: 6.4 和 11.5 GPa 压力点分别对应着 TiO_2 由锐钛矿转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$, 再转变为斜锆石的结构相变, 当压力高于 24.6 GPa 时, TiO_2 完全转变为斜锆石相. 通过分析晶粒和晶界电阻在压力作用下的变化行为可知, 本征缺陷的存在对 TiO_2 高压下电输运性质的变化起着关键的作用. 在 6.4 GPa 压力处, 相变的发生导致缺陷的作用发生了变化, 由作为复合中心的深能级缺陷转变为向导带和价带提供载流子的浅能级缺陷, 并且作为浅能级缺陷存在至实验最高压力点 38.9 GPa, 浅能级缺陷在能带中的位置也随着相变发生而改变. 晶粒和晶界的激活能随着压力升高而降低, 表明高压下载流子在晶粒和晶界的输运变得更加容易. 此外, TiO_2 晶粒和晶界的弛豫频率比值随压力的升高而不断减小, 高压下的晶界效应不明显.

关键词: 高压, TiO_2 , 缺陷, 晶界

PACS: 64.70.K-, 72.80.Ga

DOI: 10.7498/aps.72.20230020

1 引言

TiO_2 作为一种宽禁带半导体材料, 因其自身的特点而引起了人们的极大关注, 在光催化、太阳能电池、光电子、化学传感器和锂离子电池等领域都有着广泛的应用^[1-5]. TiO_2 的应用与其结构密切相关, 迄今为止 TiO_2 被证实的结构有 6 种以上, 其中锐钛矿相和金红石相是应用最广泛的 2 种结构, 且在常压下结构稳定. 例如: 锐钛矿相 TiO_2 具有良好的生物活性和催化性; 金红石相 TiO_2 则具有较高的介电常数和热力学稳定性, 常用于电子器件^[6]. 因此, 理解结构与性质之间的对应关系以及不同结构之间的相变机制, 对于拓宽 TiO_2 的应用

领域有着重要的意义.

不同于传统的合成途径, 压力被认为是一种“清洁”的调控手段, 可以更好地揭示材料结构与性能之间的关系^[7]. 基于此, 在过去几十年里, 人们对 TiO_2 体材料和纳米材料开展了大量的研究. 研究表明 TiO_2 体材料和纳米材料的高压相变存在很大的差异, 受到样品尺寸、形貌及生长晶向等因素的影响^[8-14]. TiO_2 体材料的高压相变次序比较清晰, 锐钛矿相 TiO_2 在高压下经历由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 到斜锆石的结构相变^[15-22]. 而对于 TiO_2 纳米材料而言, 其高压相变十分复杂, 锐钛矿 TiO_2 纳米晶在高压下可能观察不到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构^[15,23,24], 也可能在压力作用下发生压制无定形相变^[25]. Li 等^[26] 对直径为 50—200 nm 的 TiO_2 纳米线进行了高压研

* 国家自然科学基金 (批准号: 12004050) 和辽宁省教育厅项目 (批准号: LJKMZ20221493) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cjwang@foxmail.com

究, 认为其相变顺序与尺寸大于 10 nm 的 TiO_2 纳米晶相似. 此外, 对掺杂 TiO_2 纳米粒子^[8] 和 TiO_2 纳米片^[27] 的高压研究中也观察到了独特的高压特性.

但是, 对于 TiO_2 体材料和纳米材料的高压研究工作多集中于高压下的结构相变, 而对压力作用下材料性质变化的研究较少, 尤其是针对高压下锐钛矿 TiO_2 的晶界性质和晶体中缺陷行为等方面的研究更是鲜有报道. 随着科技的发展, 高压原位阻抗谱测量技术已广泛应用于体材料和纳米材料晶界行为的相关研究^[28–33], 但是尚未发现压力作用下锐钛矿 TiO_2 体材料的晶粒和晶界性质以及缺陷行为的相关报道. 同时, TiO_2 高压下的结构相变与电阻率、晶界性质之间的对应关系及相变机理等问题也有待于进一步探索.

本文以高纯锐钛矿相 TiO_2 多晶为研究对象, 采用高压原位阻抗谱测量技术, 研究了压力作用下锐钛矿相 TiO_2 结构相变和电输运性能之间的关系, 并进一步分析了 TiO_2 晶界的变化行为以及缺陷的作用机制, 本文最高实验压力为 38.9 GPa.

2 实验

实验所用锐钛矿相 TiO_2 多晶样品采购于 Alfa 公司, 纯度为 99.9%. 实验通过金刚石对顶砧产生高压, 金刚石砧面为 300 μm . 采用预压好的 T301 钢片作为垫片, 在垫片中心钻一个直径为 100 μm 的孔作为样品腔, 样品腔厚度为 50 μm , 在垫片孔中装满 TiO_2 样品, 同时垫片作为电学测量的一个电极. 另一个电极则通过在金刚石砧面上进行微电路集成获得, 电极直径约为 50 μm , 作为测量样品的检测窗口, 详细的金刚石砧面微电路的集成过程参照本团队前期的工作^[30]. 为了测量电学及样品内部界面信息, 实验没有使用任何传压介质, 实验过程中压力的标定采用红宝石进行标压^[34]. 交流阻抗谱电学测量的频率范围为 10 MHz—0.1 Hz, 交流电压信号幅值为 100 mV, 将 Solartron1290 阻抗谱测试仪与 1296 介电分析仪和计算机连接, 由计算机完成测试. 实验过程中应屏蔽测量样品, 保持测量环境稳定.

3 结果和讨论

锐钛矿相 TiO_2 多晶的 Nyquist 谱图如图 1 所

示, 在所测压力区间, Nyquist 谱图的形状和大小都发生了变化, 意味着压力作用下 TiO_2 的导电机制发生了改变. 交流阻抗谱法是一种以小振幅的正弦波电位为扰动信号, 通过研究实部和虚部构成的 Nyquist 复阻抗平面图, 来获取被测对象内部的相关信息. Nyquist 谱图包含两部分: 左侧高频区域和右侧低频区域, 分别代表晶粒内部和晶粒边界的贡献^[35]. 如果在阻抗谱的低频区域, 主弧后面观察到一个“尾链”, 表明存在电极效应^[36,37]. 在复阻抗平面图中, 如果晶界弛豫时间和晶粒弛豫时间相差 2 个数量级以上, 则可以很好地分辨出 2 条半圆弧^[38]. 如果在谱图中没有观察到 2 条完整半圆弧 (如只有一个不规则圆弧等), 则说明晶粒和晶界的弛豫时间相差小于 2 个数量级. 由于在压力达到 3 GPa 之前样品颗粒间空隙较大, 本文仅研究压力达到 3 GPa 之后阻抗谱的变化情况. 当压力为 4.9 GPa 时 (图 1(a)), 此时 Nyquist 谱图由两个圆弧组成, 分别代表晶粒电阻和晶界电阻. 当压力高于 4.9 GPa, 代表晶粒电阻和晶界电阻的两圆弧尺寸变小, 说明随着压力的增加, 晶粒电阻和晶界电阻均呈减小趋势. 进一步增大压力将减缓两圆弧变小的趋势, 并且在 6.4 和 7.6 GPa 压力点出现了重合的现象. 此后继续升高压力, 2 个圆弧的尺寸均再次随着压力的增加而变小 (图 1(b)), 说明晶粒电阻和晶界电阻随压力的增加持续降低. 然而, 这个现象在压力由 11.5 GPa 升高至 13.0 GPa 时发生了变化, 代表晶粒电阻和晶界电阻大小的圆弧随压力的升高而增加, 说明此时晶粒电阻和晶界电阻均随压力的升高而增大. 进一步升高压力, 两圆弧恢复到原来随着压力的增加而减小的变化趋势, 直至最高压力点, 如图 1(c)—(f) 所示. 在所测压力范围内, 没有在阻抗谱低频区域观察到“尾链”图形, 因此认为在包括接触电阻和导线电阻在内的外部电阻的电极效应, 在阻抗谱测量中未响应出来.

上述分析表明: 随着压力的增加, 在 6.4 和 11.5 GPa 附近观察到了晶粒电阻和晶界电阻的反常变化, 要深入了解晶粒和晶界电阻在压力作用下不连续变化的诱因及高压下 TiO_2 的晶界特性, 需要对高压下 TiO_2 的阻抗谱进行分析. 为进一步探讨压力作用下 TiO_2 的相变行为, 采用等效电路法对 TiO_2 的阻抗谱进行了模拟. 所谓等效电路法是指采用电学元件及电学元件来构成一个电路, 使这个电路的阻抗谱频谱与所测系统的电化学阻抗

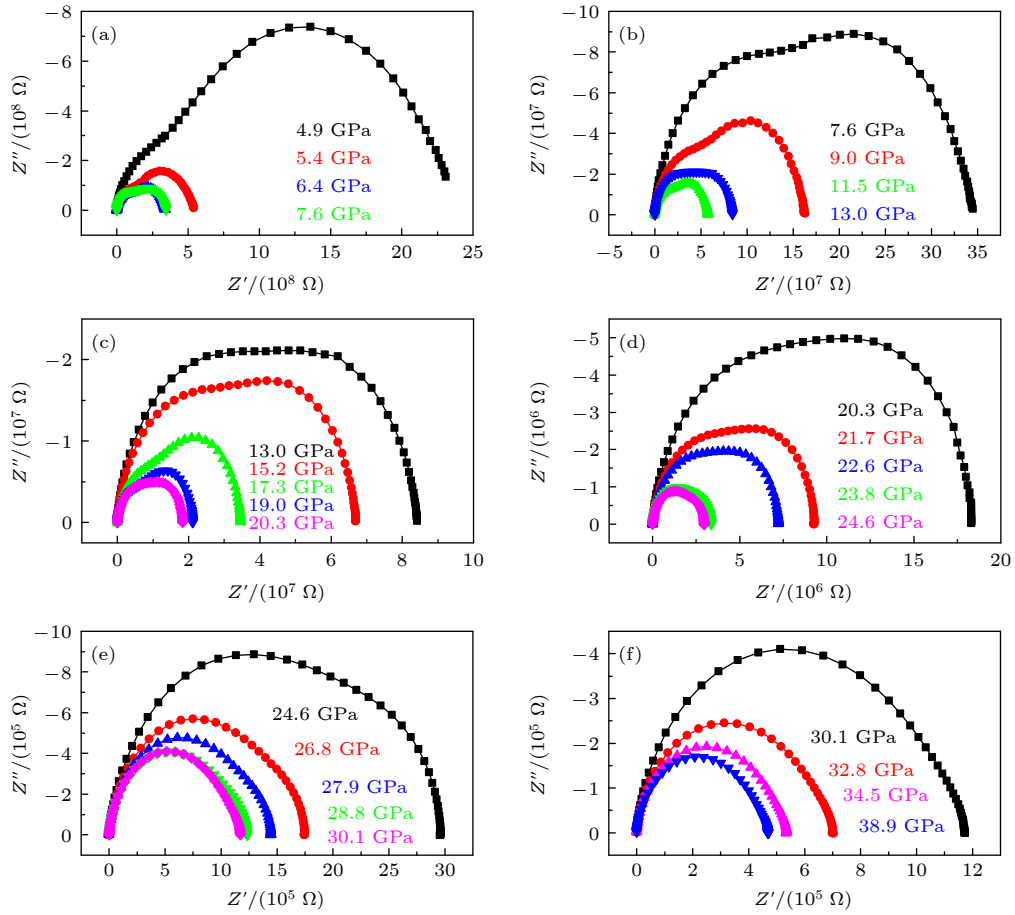


图 1 TiO₂在不同压力下的 Nyquist 谱图 (a) 4.9—7.6 GPa; (b) 7.6—13.0 GPa; (c) 13.0—20.3 GPa; (d) 20.3—24.6 GPa; (e) 24.6—30.1 GPa; (f) 30.1—38.9 GPa

Fig. 1. Nyquist impedance spectra of TiO₂ at different pressures: (a) 4.9–7.6 GPa; (b) 7.6–13.0 GPa; (c) 13.0–20.3 GPa; (d) 20.3–24.6 GPa; (e) 24.6–30.1 GPa; (f) 30.1–38.9 GPa.

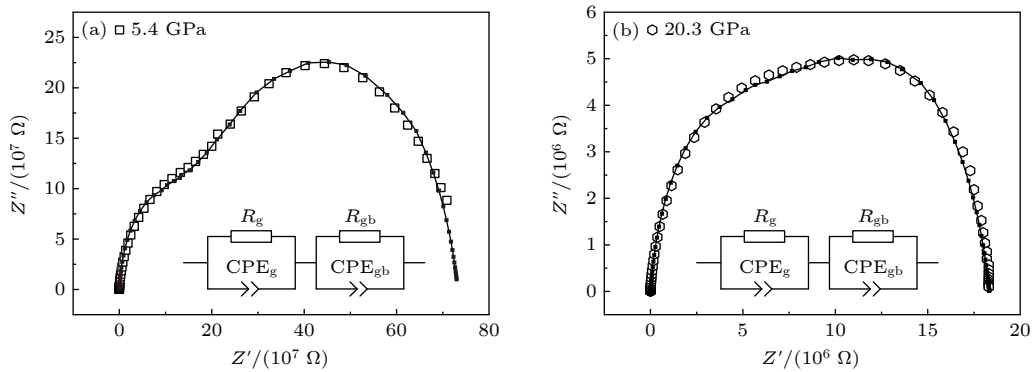


图 2 不同压力下 TiO₂ 阻抗谱实验和拟合数据对比 (a) 5.4 GPa; (b) 20.3 GPa

Fig. 2. Experimental and fitting data for TiO₂ impedance spectra at different pressures: (a) 5.4 GPa; (b) 20.3 GPa.

谱相吻合, 从而将所测系统与物理参数联系起来. 本文采用一个电阻和一个常相位角元件分别拟合晶粒和晶界行为. 等效电路中引入了与晶界相对应的常相位角原件, 代表非理想的电容行为. 非理想的晶界行为可能是由于在相同弛豫时间出现了多个持续过程, 也可能是由于无序晶界引起的^[39]. 等

效电路模型如图 2 中插图所示, R_g 为晶粒电阻, R_{gb} 为晶界电阻, CPE_g 为晶粒常相位角元件, CPE_{gb} 为晶粒边界常相位角元件. 使用 Z-view 软件确定所有压力的参数, 拟合误差为 2%—3%. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为 5.4 GPa 和 20.3 GPa 的数据, 其中的空心符号和实线分别为实验数据和拟合结果,

可以看出拟合结果和实验数据吻合得较好. 在所测压力下, 电容值通过如 (1) 式计算得到:

$$C = R \frac{1-n}{n} Q \frac{1}{n}, \quad (1)$$

式中, C 为电容, R 为电阻, Q 为假电容, n 为偏离理想德拜行为的差值, 对于纯电容 n 取 1, 而纯电阻 n 取 0^[40]. TiO_2 在不同压力下, n 值的变化如图 3 所示. 晶粒的参数 n_g 随压力的增加呈现台阶状变化, 在 0—6.4 GPa 范围内 n_g 值维持在 0.97 左右; 当压力处于 6.4—11.5 GPa 范围时, n_g 值下降至 0.95 左右; 在压力高于 11.5 GPa 时, n_g 值下降至 0.90 并保持不变直到 19.0 GPa; 在 19.0—24.6 GPa 范围内, n_g 值为 0.91; 当压力高于 24.6 GPa, n_g 值突然升高到 0.95 并保持不变, 直至本实验最高压力点 38.9 GPa. 对于晶界参数 n_{gb} , 在 0—11.5 GPa 范围内随压力的升高呈明显下降趋势, n_{gb} 值从 0.89 下降到 0.83; 当压力处于 11.5—21.7 GPa 时, n_{gb} 值略微升高至 0.84 后保持不变; 随后在压力为 21.7 GPa 时, n_{gb} 值略微升高至 0.86 后保持不变直到压力为 24.6 GPa; 当压力高于 24.6 GPa 后, n_{gb} 降低至 0.78 保持不变至最高压力点. n_g 和 n_{gb} 值减小分别对应着晶粒和晶粒边界缺陷的减少. 而在压力作用下 n_g 或 n_{gb} 值随压力的变化规律不同, 说明在压力作用下 TiO_2 晶粒和晶界缺陷的作用机制是不同的^[39].

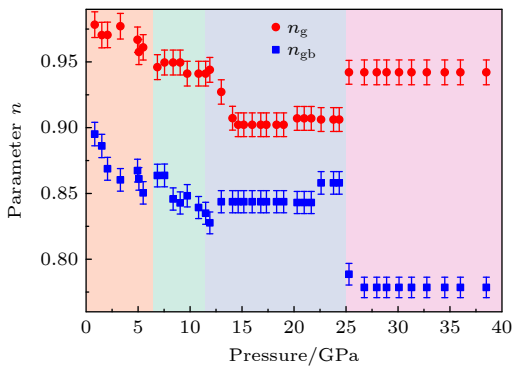


图 3 TiO_2 参数因子随压力的变化关系
Fig. 3. Pressure dependence of parameter factor for TiO_2 .

图 4 为 TiO_2 晶粒电阻 (R_g)、晶界电阻 (R_{gb}) 和总电阻 ($R_t = R_g + R_{gb}$) 随压力的变化关系. 在较低压力下, 晶粒电阻、晶界电阻和总电阻均随压力增加而急剧下降, 这是由于压力低于 3 GPa 时, 样品颗粒间压缩、紧密接触, 电阻随压力增大而减小^[41]. 当压力高于 3 GPa 时, 样品颗粒间致密性已

经形成, 电阻随压力的变化反映了样品本身的特性. 在压力 6.4 GPa 附近, 晶粒电阻和晶界电阻存在一个陡变的趋势. 对于晶粒电阻, 在压力高于 6.4 GPa 时, 随着压力的升高, 晶粒电阻呈现出先微小上升再持续减小的变化趋势, 直至 11.5 GPa 附近. 而在这个压力范围内, 总电阻和晶界电阻则呈现出持续下降趋势. 继续升高压力, 晶粒电阻、晶界电阻和总电阻在 11.5—15 GPa 区间呈现出短暂的升高后继续下降直到最高压力点. 前期研究表明^[15], 体材料锐钛矿 TiO_2 在高压下发生由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 再到斜锆石的结构相变, 锐钛矿转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的相变压力点起始于 5 GPa, 两相共存至 15 GPa, 随后在 15 GPa 发生由 $\alpha\text{-PbO}_2$ 到斜锆石的结构转变. Haines 和 Leger^[16] 观察到锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相变点为 7 GPa, 并在 10 GPa 之后观察到了斜锆石相的特征. 锐钛矿 TiO_2 相变的理论研究表明, 由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 再到斜锆石相的转变压力点分别为 3 和 12 GPa, 也存在两相共存现象^[42]. Lagarec 和 Desgreniers^[20] 认为: 单晶锐钛矿相 TiO_2 在压力 4.5 和 7 GPa 之间转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$, 之后单晶破碎为多晶样品, 并在 13—17 GPa 区间内进一步转变为斜锆石相. 近年的研究表明 TiO_2 在高压下的相变结构受材料尺寸和形貌等因素影响较大^[15,21-27,40,41]. 此外, 高压实验所用的传压介质对 TiO_2 的高压相变压力点也有影响, 但不影响相变次序. 因此我们认为, TiO_2 晶粒电阻和晶界电阻随压力出现的不连续变化压力点 6.4 和 11.5 GPa 分别对应着由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 再到斜锆石的结构转变. 相转变压力与之前研究结论不同, 可能是由于使用的探测手段不同所引起的, 也可能是由非静水压环境所导致的. 如采用 Raman 散射技术判断相变是否发生是基于相变前后两相所占的比例, 而吸收光谱探测相变主要取决于能隙较低相的性质^[43]. 也有研究表明高压同步辐射可直接探测样品内部的相变, 而 Raman 散射则优先探测样品表面的行为^[9]. 因此采用不同的测试手段, 观察到的相变压力点也有所不同. Lu 等^[8] 对 TiO_2 掺杂进行了高压电学、高压 X 光和 Raman 研究, 电学测试得到的相变压力点与其他方法得到的结果不一致, 归因于电学测试所采用的非静水压环境. Liu 等^[41] 也在 TiO_2 高压实验中观察到了非静水压环境对相变压力的影响. 本文涉及的电学测量实验过程中未采用任何传压介质, 是非静水压环境, 因此

相变压力点和之前报道的体材料锐钛矿 TiO_2 的相变压力点有所差异.

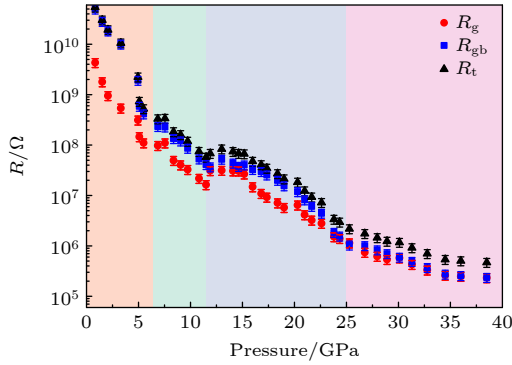


图 4 TiO_2 电阻随压力的变化关系

Fig. 4. Pressure dependence of resistance for TiO_2 .

本征半导体带隙的研究结果表明^[44,45], 在 TiO_2 的不同相结构中, $\alpha\text{-PbO}_2$ 相的带隙比锐钛矿相和斜锆石相的带隙都要大, 而且在压力的作用下, 不同结构的带隙均随压力的升高而增加^[41]. 对于本征半导体而言, 一般情况下, 带隙宽窄对应着电阻率的高低. 由图 4 可知, 晶粒电阻在相变点处有增加的现象, 但是晶粒电阻整体的变化趋势是随压力的升高而下降的. 因此本征半导体的传导机制无法解释在加压过程中晶粒电阻变小的行为, 应该考虑 TiO_2 中本征缺陷的存在对电输运性质的影响. 对于半导体材料, 常用堆积因子 (PF) 模型来评估具有相同组分或者相同结构的材料的电荷分离/传输能力^[46–48]. 简而言之, 低 PF 结构具有更强的可极化性和可变形性, 从而引起更有效的电子-空穴分离和传输^[46]. 依据载流子的寿命和迁移率这 2 个参数, PF 模型能够解释松散结构具有高的电荷输运能力. PF 值可由 (2) 式计算得到

$$\text{PF} = Z \sum \frac{V_i}{V_{\text{cell}}}, \quad (2)$$

式中, Z 为原胞中包含的原子数, V_i 为原胞中每个原子的体积, V_{cell} 为单位细胞的体积.

一个开放的结构 (低 PF 值), 能够给原子振动提供更大的空间, 从而产生更高的瞬间极化场. 而较高的极化结构伴随着较大的激子玻尔半径, 因此有更长的载流子寿命^[47]. 此外, 低 PF 结构通常更容易变形, 降低极化子的跳跃势垒, 引起载流子迁移率的增加^[46,49]. 而载流子寿命和迁移率与电导率成正比关系. 以 TiO_2 为例, 有研究表明锐钛矿相 TiO_2 的电子传递优于金红石相 TiO_2 , 其主要原因是锐钛

矿相 TiO_2 有较低的 PF 值 (锐钛矿相 TiO_2 的 PF 值为 64.6%, 而金红石相 TiO_2 的 PF 值为 70.5%)^[50]. PF 模型可以用来解释 TiO_2 不同结构的不同性质. 如锐钛矿相 TiO_2 具有松散的结构 (PF 值为 64.6%), $\alpha\text{-PbO}_2$ 相具有相对密排结构 (PF 值为 71.6%), 而斜锆石具有更密排结构 (PF 值为 78.1%). 因此电输运能力即迁移率由大到小依次为: 锐钛矿相, $\alpha\text{-PbO}_2$, 斜锆石结构. 而决定电阻变化因素除了迁移率外, 载流子浓度也是重要的参量, 因此需要考虑相变过程中载流子浓度的变化.

半导体材料的电阻率与载流子浓度和迁移率成反比^[51], 载流子包含电子和空穴两种类型:

$$\rho = \frac{1}{e n u_n + p q u_p}, \quad (3)$$

其中, e 和 p 分别代表电子和空穴的浓度, u_n 和 u_p 分别为电子和空穴的迁移率, q 为电子电量. 鉴于金刚石对顶砧内压腔较小, 不考虑在压力过程中电极尺寸的变化, 因此认为在压力作用下电阻率和电阻的变化趋势一致. 在压力 6.4 GPa 附近由锐钛矿转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 过程中, 晶格压缩导致 PF 因子增大, 迁移率降低, 如果载流子浓度不变, 则电阻升高. 然而, 由图 4 可知, 电阻变化趋势为先不变再降低, 说明在这个过程中载流子浓度发生了变化. 对于高纯度半导体, 载流子的来源与本征缺陷有关. 在半导体内部, 缺陷可以分为深能级缺陷和浅能级缺陷, 分别起到复合中心和向导带、价带提供载流子的作用. 图 3 中的参数因子 n_g 和 n_{gb} 直接反映了 TiO_2 中缺陷的变化. 在压力作用下, n_g 值随压力的增加而变小, 说明晶粒内部缺陷的数量在减少, 而晶粒电阻减小则意味着载流子数量的增加, 说明此时晶粒内部的缺陷起到了复合中心的作用 (复合中心数量减少, 降低了载流子的复合, 因此载流子数量增加). 此时 TiO_2 内部缺陷为深能级缺陷, 深能级缺陷起到复合中心的作用, 这和早期对 TiO_2 高压荧光光谱分析结果一致, 低压下观察到新的荧光峰是由深能级引起的^[52]. 在 6.4–11.5 GPa 压力区间, n_g 值几乎不随压力改变, 说明此时缺陷数量没有发生变化; 而在图 4 中观察到晶粒电阻在 6.4 GPa 之后先不变再随压力升高而降低至 11.5 GPa. 在压力高于 6.4 GPa 时晶粒电阻保持不变归因于 TiO_2 发生了由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的相变, 相变后 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的紧密结构导致 TiO_2 载流子迁移率下降. 而影响电阻变化的另外一个因素则是

载流子浓度的增加,两部分共同作用导致电阻先增大后降低.增加的载流子浓度来源于 TiO_2 中的缺陷能级,在压力高于 6.4 GPa 时, n_g 值随压力变化基本保持不变,说明在 6.4—11.5 GPa 压力范围内, TiO_2 中缺陷的数量基本不变,此时参与导电的载流子来源于浅能级缺陷,浅能级缺陷能够给半导体提供载流子.随着压力增加,浅能级上的电子或者空穴分别电离到导带或者价带,使得参与导电的载流子数量增多,导致电阻随压力的增大而降低.综上, TiO_2 在压力 6.4 GPa 处发生相变后,缺陷首先处于深能级,起到复合中心的作用,而在相变后转变成浅能级缺陷,起到了电离施主或电离受主的作用,增大了 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相中的载流子浓度,导致电阻下降.

对于晶粒边界, n_{gb} 值随压力的增加而减小直至压力为 11.5 GPa,说明晶界处缺陷减少了.晶界表面存在大量的缺陷和悬挂键,在压力作用下,不饱和悬挂键相互作用,使缺陷数量减小,对应着表面复合减弱,载流子数量增多,因此观察到了在压力小于 11.5 GPa 时,晶界电阻随压力的升高而下降.

早期研究表明^[53],压力诱导 TiO_2 从锐钛矿相到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相的结构相变是离子间的静电相互作用的结果,即带异种电荷离子尽可能聚集,带同种电荷离子尽量分离,使晶体中能量最终达到平衡.因此最低能量结构是减小阴阳离子之间的吸引力,增加阴离子和阴离子之间或者阳离子和阳离子之间的排斥力.对于 TiO_2 ,锐钛矿相中的 Ti—Ti 和 O—O 键距小于 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相中的 Ti—Ti 和 O—O 键距,而两相平均八面体中的 Ti—O 键距以及八面体体积是相似的.在压力作用下锐钛矿 TiO_2 中 Ti—Ti 和 O—O 键距减小,意味着 Ti—O 键长增加,也就是说键距的缩短可以通过 TiO_6 八面体的重排得到弥补,最终转变为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构.在相变过程中, Ti—O 配位数没有改变,而 TiO_6 八面体的结构发生重排,因此在此过程中认为没有新的缺陷产生.这和由图 3 中观察到的 6.4—11.5 GPa 压力范围内 n_g 值不随压力升高而改变的结论相一致.

当压力高于 11.5 GPa 时, TiO_2 由 $\alpha\text{-PbO}_2$ 转变为斜锆石相,相应的晶粒电阻和晶界电阻都随压力升高而增大.根据 (3) 式,电阻率与载流子浓度和迁移率成反比.如果迁移率和载流子浓度同时增大或者减小,可以直接判断电阻减小或者增大;而当二者变化趋势不一致时,则需要进一步讨论.依

据 PF 模型,斜锆石相 TiO_2 的 PF 值为 78.1%,具有比 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相更密排的结构,因此在发生相变后迁移率降低;相变发生后,随着压力的增加,晶格压缩缓慢,迁移率几乎不变,所以可以推断在压力作用下迁移率对电阻的影响在 11.5 GPa 相变发生时变化较大,之后随压力增加几乎不变.图 4 中观察到了 TiO_2 电阻在 11.5 GPa 有一个升高的趋势,然后随着压力的升高在 15.2 GPa 下降,此时迁移率在压力 15.2 GPa 下变化不大,可判断在 15.2 GPa 电阻的下降是由载流子浓度增加引起的.在图 3 中,代表晶粒缺陷的 n_g 值在压力 11.5 GPa 有明显的下降,之后随着压力的增加而保持不变;同时代表晶界缺陷的 n_{gb} 值在压力 11.5 GPa 增大,后随着压力升高而保持不变.因此推测载流子浓度的增加是在压力 11.5 GPa 相变发生点开始,而受迁移率在 11.5 GPa 减小的制约,载流子浓度增大对电阻的影响在压力达到 15.2 GPa 才变得显著,如图 4 所示.由图 3 可以看出,在 11.5 GPa, n_g 值减小表明晶粒内部缺陷减少,而 n_{gb} 值增加则对应着晶粒边界缺陷的增加,说明此时 TiO_2 中的缺陷由内部移动到了表面. TiO_2 本征缺陷主要包括 Ti 的弗仑克尔缺陷和 O 的肖特基缺陷^[54],也就是说 TiO_2 在 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相到斜锆石相的相变过程中 O 的肖特基缺陷起了重要作用,这和早期的研究结果一致^[44,45],由 $\alpha\text{-PbO}_2$ 到斜锆石的相变可归因于压力作用下 Ti 离子和 O 离子的半径比的改变.在压力作用下, O 离子比 Ti 离子更易压缩,压力作用下离子半径发生变化,使阳离子周围聚集更多的阴离子,因此增加了 Ti—O 离子间的相互吸引作用,这就导致了配位数的增加,由锐钛矿的 6 配位增加到斜锆石相的 7 配位,并且氧缺陷在相变中起了重要的作用.

在相变发生后, TiO_2 总电阻随压力升高呈下降趋势,但晶粒和晶界电阻分别在 20.3 和 22.6 GPa 存在不连续变化点.当压力高于 24.6 GPa 后,晶粒电阻和晶界电阻几乎同步变化,推断此时 TiO_2 完全转变为斜锆石结构.在 11.5—24.6 GPa 区间, $\alpha\text{-PbO}_2$ 相和斜锆石相两相共存,混相结构中晶粒和晶界缺陷作用复杂,结合图 4 中参数因子 n_g 和 n_{gb} 的特征以及 TiO_2 本征缺陷的特点,推断在 20.3 GPa 压力附近晶粒内部缺陷的增大是 Ti 的弗仑克尔缺陷作用的结果.随着相变的推进,进一步影响了晶界缺陷,观察到了 22.6 GPa 晶界缺陷

的增多 (图 3 中 n_{gb} 值在 22.6 GPa 压力处升高). 当相变完成后, TiO_2 形成稳定的斜锆石结构, 晶体内部形成新的稳定的缺陷, 晶界重构也同步完成, 这与由图 3 中观察到的现象一致, 即当压力高于 24.6 GPa, 参数因子 n_g 和 n_{gb} 不随压力的增加而改变.

安德森理论认为^[55], 如果晶格中存在随机的无序杂质, 周期性就会被破坏, 将导致电子无法自由地在晶体中运动, 而是在杂质周围打转, 就像是被束缚在原子周围一样, 成为了局域态. 弛豫频率是由载流子跳跃局域态速率发生变化引起的, 弛豫频率的增大 (载流子跳跃局域态速率增大) 意味着载流子数量的增多. 弛豫频率随压力的变化关系如图 5 所示, 总体上来看, 弛豫频率随压力的增加呈上升趋势, 说明载流子的数量与压力成正比关系. 但在压力 6.4 和 11.5 GPa 附近存在 2 个不连续变化点, 分别对应着 TiO_2 由锐钛矿相到 α - PbO_2 相再到斜锆石相的相变点. 在相变过程中晶格周期性会被破坏而形成新的局域态, 使得电子无法自由地在晶体中运动.

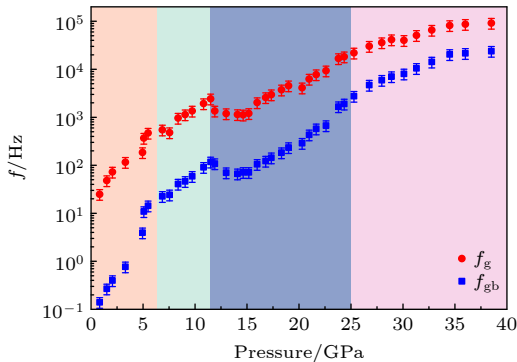


图 5 TiO_2 弛豫频率随压力的变化关系

Fig. 5. Pressure dependence of the relaxation frequency for TiO_2 .

由前面的分析结果可知, TiO_2 从锐钛矿相到 α - PbO_2 的相变伴随着 TiO_6 八面体的移位, 因此周期性破坏较小或者没有被破坏, 所以观察到晶粒弛豫频率在 6.4 GPa 附近存在不连续变化行为, 但没有较大变化, 意味着载流子浓度变化不大, 对电阻的影响也较小, 这和图 4 中晶粒和晶界电阻的分析结果一致. 而当压力高于 11.5 GPa 时, 发生了由 α - PbO_2 到斜锆石的相变, 在此过程中包含了原子压缩和配位数的改变, 因此破坏了 TiO_2 的周期性, 进而影响了载流子跳跃局域态的速率, 对应着图 4 中 11.5 GPa 处电阻的升高. 随着相变的发生,

观察到弛豫频率随压力的增大而升高的现象, 说明载流子数量增多, 载流子跳跃局域态速率增大. 这也证实了图 4 分析得到的结论, 压力作用下载流子浓度的增大引起 TiO_2 电阻随压力的升高而降低.

为了进一步分析弛豫频率的特征, 引入 Arrhenius 公式

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (4)$$

根据 (4) 式, 弛豫频率可用于描述如下过程:

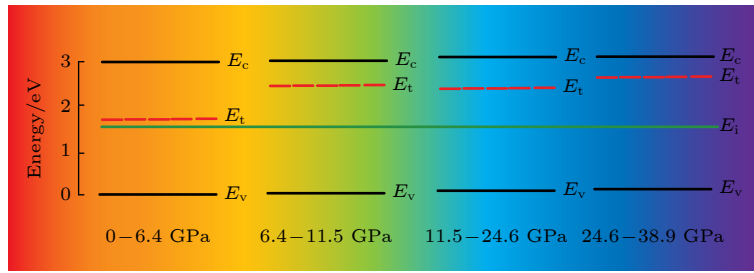
$$\frac{d(\ln f)}{dP} = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{dE}{dP}\right), \quad (5)$$

式中, f 为弛豫频率, f_0 为预先弛豫因子, E 为激活能, k_B 玻尔兹曼常数, T 为室温 300 K. f_g 和 f_{gb} 分别代表晶粒弛豫频率和晶界弛豫频率, 将弛豫频率在压力作用下进行分段拟合, 模拟在不同压力区间 E 的数值, 如表 1 所列, 拟合结果误差小于 2%. 随着压力的增加, 晶粒激活能 (E_g) 和晶界激活能 (E_{gb}) 降低, 而且降低速率逐渐变得缓慢, 归因于高压下更加密排的晶体结构. 这也说明高压下载流子在晶粒和晶界的输运变得更加容易, 并且在相同的压力点晶粒输运比晶界容易. 在 11.5—24.6 GPa 区间, E_g 和 E_{gb} 的数值较为接近, 可能是由于这个压力范围内混相的存在. 由于从 α - PbO_2 到斜锆石的结构转变过程中伴随着配位数的改变, 氧肖特基缺陷由体内转移到表面, 所以在混合相电子输运中晶粒和晶粒边界相互影响, 因此能够观察到 E_g 和 E_{gb} 有着微小的差别. 当压力高于 24.6 GPa 后, 激活能随压力的变化趋于平缓, 说明在高压下起导电作用的载流子浓度趋于稳定. 这与由图 4 中观察到的晶粒内部和晶粒边界缺陷在高压下不随压力而发生变化的结论相一致. f_g 和 f_{gb} 的比值随压力的升高呈下降趋势, 例如在 0—6.4 GPa 区间比值在 10^2 数量级附近, 在 24.6—38.9 GPa 区间则降到个

表 1 激活能随压力的变化关系

Table 1. Pressure dependence of activation energy.

Pressure region/GPa	$dE/dP/(\text{meV}\cdot\text{GPa}^{-1})$	
	Grain	Grain boundary
0—6.4	-11.51	-22.79
6.4—11.5	-7.59	-9.33
11.5—24.6	-6.16	-6.82
24.6—38.9	-3.54	-4.91

图 6 不同压力区间 TiO_2 缺陷能级分布Fig. 6. Distribution of TiO_2 defect energy levels in different pressure intervals.

位数并逐渐趋近于定值. 晶粒和晶界弛豫频率的比值随压力的升高而不断减小, 高压下的晶界效应不明显. 这一结论和图 1 中分析的结果相一致, 代表晶界的特征谱图在高压下不明显.

结合电阻、弛豫频率和参数因子随压力的变化关系, 可以初步判定 TiO_2 中本征缺陷在能带中的位置变化. 这里不考虑相变前后 TiO_2 带隙宽度的变化, 并假定 TiO_2 本征缺陷在能带中以施主能级形式存在. 图 6 为不同压力区间 TiO_2 缺陷能级在能带中位置变化的示意图. 图中 E_c 和 E_v 分别代表导带极小值 (即导带底) 和价带极大值 (即价带顶), E_t 为缺陷能级, 图中虚线表示在不同压力区间 E_t 位置; E_i 为本征能级. 一般情况下, 本征能级 E_i 位置不变, 即在禁带中线处, 不随杂质和缺陷的引入而改变, 因此图 6 中 E_i 位置不随压力而改变^[51]. 在低压区域 (0—6.4 GPa), 随着 n_g 值的减少, 缺陷数目减少, 弛豫频率增加, 载流子数量增加, 由此可以推断此时 TiO_2 中的缺陷能级为深能级缺陷, 因此 E_t 处于接近禁带中线的位置. 在压力高于 6.4 GPa 时, 随着压力增加, n_g 不变, 弛豫频率增加, 对应着载流子浓度的增加, 增加的载流子浓度来源于 TiO_2 中的缺陷能级. 而浅能级缺陷能够给半导体提供载流子, 因此判断此时缺陷在 TiO_2 中为浅能级缺陷, E_t 位置应远离禁带中线位置, 应更接近 E_c , 如图 6 中 6.4—11.5 GPa 压力区间位置. 在压力高于 11.5 GPa 时, 由于 n_g 先减小再随压力增加保持不变, 弛豫频率升高, 载流子浓度增大, 推断此时缺陷仍为浅能级缺陷. 由于 n_g 变小, 判断缺陷能级位置与 11.5 GPa 之前相比, 更接近禁带中线位置, 因此在图 6 中观察到在 11.5—24.6 GPa 压力区间 E_t 位置和 6.4—11.5 GPa 压力区间相比略有下降; 在压力高于 24.6 GPa 时, n_g 升高后不变, 弛豫频率升高, 推断此时缺陷在 TiO_2

中仍为浅能级缺陷. n_g 增大, 判断缺陷能级位置相比于 24.6 GPa 之前有所提升, 在高压区域 24.6—38.9 GPa 区域 E_t 更接近于 E_c .

4 结 论

采用高压原位阻抗谱测量技术对锐钛矿相 TiO_2 进行了高压下晶粒和晶界性质及缺陷行为的研究. 电学参数的异常变化点与压力诱导的结构相变紧密相关. 为进一步分析锐钛矿相 TiO_2 高压下的电学性质, 采用等效电路法对 TiO_2 高压下的电学参数进行了拟合. 结合电阻率、弛豫频率和参数因子的分析结果表明, 压力作用下 TiO_2 在 6.4 和 11.5 GPa 压力附近发生了由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 再到斜锆石的结构转变, 并且在 24.6 GPa 压力附近完全转变为斜锆石相. 根据晶粒和晶界性质的变化推断由锐钛矿到 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的相变为 TiO_6 八面体的重排, 而在 $\alpha\text{-PbO}_2$ 到斜锆石的相变中 O 的肖特基缺陷起到了重要作用. 在相变过程中, 锐钛矿相 TiO_2 本征缺陷的影响不可或缺, 缺陷在 TiO_2 不同相结构中的作用也发生了改变, 由在锐钛矿相中起着复合中心的深能级缺陷, 转变成在高压相 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、斜锆石相中提供载流子的浅能级缺陷, 同时根据缺陷数量的不同判断出高压下浅能级缺陷在能带中的位置也发生了改变.

参考文献

- [1] Augustynski J 1993 *Electrochim. Acta.* **38** 43
- [2] Pezhooli N, Rahimi J, Hasti F, Maleki A 2022 *Sci. Rep.* **12** 9885
- [3] Crossland E J W, Noel N, Sivaram V, Leijtens T, Alexander-Webber J A, Snaith H J 2013 *Nature* **495** 215
- [4] Reza K M, Kurny A, Gulshan F 2017 *Appl. Water. Sci.* **7** 1569
- [5] Han D Y, Gu Y, Hu T Z, Dong W, Ni Y X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 038103 (in Chinese) [韩迪仪, 顾阳, 胡涛政, 董雯, 倪亚

- 贤 2021 物理学报 **70** 038103]
- [6] Liu L, Chan J, Sham T K 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 21353
- [7] San-Miguel A 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 876
- [8] Lu X, Yang W, Quan Z, Lin T, Bai L, Wang L, Huang F, Zhao Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 419
- [9] Dong Z, Xiao F, Zhao A, Liu L, Sham T K, Song Y 2016 *RSC Adv.* **6** 76142
- [10] Liu F, Dong Z H, Liu L L 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **31** 395403
- [11] Huang Y, Chen F, Li X, Yuan Y, Dong H, Samanta S, Zhang J, Yang K 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 184
- [12] Dong Z H, Song Y 2015 *Can. J. Chem.* **93** 165
- [13] Ji T, Gao Y, Qin T, Yue D, Gao C 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 3364
- [14] Li Q J, Liu B B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 076107
- [15] Hearne G R, Zhao J, Dawe A M, Pischedda V, Maaza M, Nieuwoudt M K, Kibasomba P, Nemraoui O, Comins J D, Witcomb M J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134102
- [16] Haines J, Leger J M 1993 *Physica B* **192** 233
- [17] Kurita S, Ohta S, Sekiya T 2002 *High Pressure Res.* **22** 319
- [18] Ohsaka T, Yamaoka S, Shimomura O 1979 *Solid State Commun.* **30** 34
- [19] Liu L G, Mernagh T P 1992 *Eur. J. Mineral.* **4** 45
- [20] Lagarec K, Desgreniers S 1995 *Solid State Commun.* **94** 519
- [21] Sekiya T, Ohta S, Kamei S, Hanakawa M, Kurita S 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 717
- [22] Arlt T, Bermejo M, Blanco M A, Gerward L, Jiang J Z, Olsen J S, Recio J M 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14414
- [23] Swamy V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Langenhorst F, Simionovici A S, Drakopoulos M, Dmitriev V, Weber H P 2005 *Solid State Commun.* **134** 541
- [24] Swamy V, Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Simionovici A S, Drakopoulos M, Dmitriev V, Weber H P 2003 *Solid State Commun.* **125** 111
- [25] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, McMillan P F, Prakapenka V B, Shen G, Muddle B C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 135702
- [26] Li Q, Cheng B, Yang X, Liu R, Zou B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8516
- [27] Li Q, Cheng B, Tian B, Liu R, Liu B, Wang F, Chen Z, Zou B, Cui T, Liu B 2014 *RSC Adv.* **4** 12873
- [28] Wang Q, Wang X, Li J, Qin T, Sang D, Liu J, Ke F, Wang X, Li Y, Liu C 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4764
- [29] Zhang H, Zhang G, Wang J, Wang Q, Liu C 2021 *J. Alloys Compd.* **857** 157482
- [30] Su N, Sun M, Wang Q, Jin J, Sui J, Liu C, Gao C 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 2713
- [31] Wang C J, Wang Y, Gao C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 147202 (in Chinese) [王春杰, 王月, 高春晓 2020 物理学报 **69** 147202]
- [32] Wang J, Zhang G, Liu H, Wang Q, Shen W, Yan Y, Liu C, Han Y, Gao C 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 031907
- [33] Duan S, Wang Q, Zou B, Jiang J, Liu K, Zhang G, Zhang, Sang D, Xu Z, Geng Y, Li J, Wang X, Li Y, Liu C 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 263904
- [34] Piermarini G J, Block S, Barnett J D, Forman R A, 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 2774
- [35] Cao C N, Zhang J Q 2002 *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) p21 (in Chinese) [曹楚南, 张鉴清 2002 电化学阻抗谱导论 (典藏版 1) (北京: 科学出版社) 第21页]
- [36] Guo X, Yoshino T 2013 *Earth Planet. Sci. Lett.* **369–370** 239
- [37] Guo X, Yoshino T, Katayama I 2011 *Phys. Earth Planet. Inter.* **188** 69
- [38] Rahman A U, Rafiq M A, Maaz K, Karim S, Cho S O, Hasan M M 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 063718
- [39] Ali H, Karim S, Rafiq M A, Maaz K, Ahmad M 2014 *J. Alloys Compd.* **612** 64
- [40] Rahman A U, Raffiq M A, Hasan M M, Maaz K, Karim S, Cho S O 2013 *J. Nanopart. Res.* **15** 1703
- [41] Liu J, Yan J, Shi Q, Dong H, Zhang J, Wang Z, Huang W, Chen B, Zhang H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4094
- [42] Ma X G, Liang P, Miao L, Bie S W, Zhang C K, Xu L, Jiang J J 2009 *Phys. Status. Solidi. (b)* **246** 2132
- [43] Sekiya T, Ohta S, Kurita S 2008 *Int. J. Mod. Phys. B* **15** 3952
- [44] Zhu T, Gao S P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 11385
- [45] Liu Q J, Zhang N C, Liu F S, Liu Z T 2014 *Phys. Scr.* **89** 075703
- [46] Lin X, Wu J, Lu X, Shan Z, Wang W, Huang F 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 10047
- [47] Wu J, Huang F, Shan Z, Wang Y 2011 *Dalton Trans.* **40** 6906
- [48] Keyan H U, Zian X U, Liu Y, Huang F 2020 *Chem. Res. Chin. Univ.* **36** 1102
- [49] Plata J J, Márquez A M, Sanz J F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 14502
- [50] Park N G, van de Lagemaai J, Frank A J 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8989
- [51] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2012 *The Physics of Semiconductors* (Vol. 7) (Beijing: Electronic Industry Press) p109 (in Chinese) [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生 2012 半导体物理学 (第7版) (北京: 电子工业出版社) 第109页]
- [52] Ohta S, Sekiya T, Kurita S 2001 *Phys. Status. Solidi. (b)* **223** 265
- [53] Muscat J, Swamy V, Harrison N M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224112
- [54] Wang Q, Lian G, Dickey E C 2004 *Acta Mater.* **52** 809
- [55] Bharathi K K, Markandeyulu G, Ramana C V 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** G71

Effects of defects on electrical transport properties of anatase TiO₂ polycrystalline under high pressure: AC impedance measurement*

Wang Yue¹⁾ Shao Bo-Huai¹⁾ Chen Shuang-Long¹⁾

Wang Chun-Jie^{1)†} Gao Chun-Xiao²⁾

1) (*College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China*)

2) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 4 January 2023; revised manuscript received 5 April 2023)

Abstract

The electrical transport properties of anatase TiO₂ polycrystalline have been systematically investigated by using high pressure *in-situ* impedance spectroscopy measurements. The anomalous behaviors of resistance, parameter factor and relaxation frequency of grain and grain boundary can be found at 6.4, 11.5 and 24.6 GPa. The results indicate that the first two discontinuous points (6.4 and 11.5 GPa) correspond to the phase transitions of TiO₂ from anatase to α -PbO₂ and then to baddeleyite, respectively. Above 24.6 GPa, TiO₂ completely transforms into the baddeleyite phase. Based on the change of grain resistance and grain boundary resistance under pressure, intrinsic defects play a crucial effect in the electrical transport properties of TiO₂ at high pressures. At 6.4 GPa, the occurrence of phase transition gives rise to the variation of defects' role, from a deep energy level defect (as a recombination centre) changes into a shallow energy level defect (providing carriers for the conduction and valence bands). In addition, the position of defect in energy band changes with pressure increasing. The phase transition of TiO₂ at 6.4 GPa is the rearrangement of TiO₆ octahedron, while the other one at 11.5 GPa can be attributed to the migration of oxygen Schottky defects from inner to surface. Combining the packing factor and relaxation frequency, the electrical transport properties of TiO₂ under pressure are revealed, the packing factor and the relaxation frequency are closely related to the mobility and the carrier concentration, respectively. The activation energy of grain and grain boundary decrease with the pressure elevating, indicating that the transport of carriers in grain and grain boundary become easier under pressure, and the former is smoother than the latter owing to the activation energy of grain being smaller than that of grain boundary in the same pressure range. Moreover, the relaxation frequency ratio of TiO₂ grain and TiO₂ grain boundary decreases with pressure increasing, and the grain boundary effect under high pressure is not obvious.

Keywords: high pressure, TiO₂, defects, grain boundary

PACS: 64.70.K-, 72.80.Ga

DOI: 10.7498/aps.72.20230020

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004050) and the Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LJKMZ20221493).

† Corresponding author. E-mail: cjwang@foxmail.com

高压下缺陷对锐钛矿相TiO₂多晶电输运性能的影响：交流阻抗测量

王月 邵渤淮 陈双龙 王春杰 高春晓

Effects of defects on electrical transport properties of anatase TiO₂ polycrystalline under high pressure: AC impedance measurement

Wang Yue Shao Bo-Huai Chen Shuang-Long Wang Chun-Jie Gao Chun-Xiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 126401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230020

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230020>

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

高压下金红石相TiO₂的晶界电学性质

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO₂ under pressure

物理学报. 2019, 68(20): 206401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>

高压下TiO₂纳米线晶粒和晶界性质及电输运行为

Grain and grain boundary behaviors and electrical transport properties of TiO₂ nanowires under high pressure

物理学报. 2022, 71(9): 096101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212276>

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

高压下非铅双钙钛矿Cs₂TeCl₆的结构和光学性质

Evolutions of structural and optical properties of lead-free double perovskite Cs₂TeCl₆ under high pressure

物理学报. 2020, 69(21): 218801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200988>

亚禁带光照对CdZnTe晶体中晶界电场分布的影响

Influence of sub-bandgap illumination on electric field distribution at grain boundary in CdZnTe crystals

物理学报. 2022, 71(22): 226101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220896>

取向角对小角度非对称倾斜晶界位错运动影响的晶体相场模拟

Phase field crystal simulation of effect of misorientation angle on low-angle asymmetric tilt grain boundary dislocation motion

物理学报. 2020, 69(14): 140504 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200133>