

钇和镧掺杂氧化铝陶瓷的热导及其 介电弛豫特性研究*

伍君博 唐新桂[†] 贾振华 陈东阁 蒋艳平 刘秋香

(广东工业大学物理与光电工程学院, 广州 510006)

(2011年11月2日收到; 2012年4月15日收到修改稿)

采用氧化物固相反应法, 制备出纯氧化铝陶瓷及其分别掺杂稀土元素钇和镧的陶瓷样品。测量了样品的结构、介电特性和热导性能; 研究了烧结温度对掺杂不同稀土元素的陶瓷样品的性能的影响。X射线衍射结果表明1500 °C烧结后陶瓷样品形成了单一的固溶体。而氧化铝的热导率达到8.60 W/(m·K), 样品的介电性能稳定。我们发现掺杂Y³⁺和La³⁺的氧化铝陶瓷存在介电弛豫现象, 并对该现象进行了机理分析。

关键词: Al₂O₃, 陶瓷, 热导率, 介电弛豫

PACS: 77.22.Gm, 77.22.Ch, 74.25.fc

1 引言

随着温室效应的日益严重, 绿色环保的可持续发展理念越来越受到社会的重视。在电子产业中, 发光二极管(LED)的省电和节能一直是热门话题, 其发展至今已逐渐具备多项成熟优势, 例如省电、高效率、高反应速度和寿命长等环保的优点, 加上体积小、重量轻, 可在各种表面设置等特点, 都使LED应用日渐多元化, 并为该产业提供了一个稳定成长的市场版图。因此, 近年来对LED方面的研究越来越受到国内外学者和研究团体的关注^[1-3]。

传统LED功率不大, 发热量有限, 散热问题不算严重, 只需运用一般电子用的铜箔印刷电路板即足以应付。但随着高功率LED越来越盛行, 印刷电路板已不足以应付散热要求, 高功率LED输入功率仅有约15%转换成光, 其余则转换成热, 若这些热量未适时排出至外界, 将使LED晶粒界面温度过高从而影响发光效率及发光寿命。因此, LED的散热是关键。由陶瓷片烧结所得的LED基板, 有散

热性佳、耐高温、耐潮湿等优点, 所以, 现在LED多数采取陶瓷基板散热^[3]。

散热基板一般采用氧化铝材料, 但是纯Al₂O₃陶瓷的烧结温度过高, 导致晶粒异常生长, 影响材料的力学性能。为降低烧结温度, 通常会在氧化铝中添加少量的稀土氧化物(如Y₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃, Eu₂O₃等), 这不仅可以降低氧化铝的烧结温度, 显著改善其烧结性能, 而且还可以改善其结构, 减小晶粒尺寸, 抑制反常的晶粒长大, 提高氧化铝陶瓷的力学性能^[4-7]。

作者采用传统的高温固相法制备工艺, 对氧化铝掺杂不同的稀土元素, 制成氧化铝基散热基板陶瓷, 研究其结构、介电性、热导性和介电弛豫特性。作为对照, 研究了热压烧结样品的热导特性。

2 实验

本实验所用原料主要为分析纯的Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, 其三组配方如下: 第一组是99.2 mol% Al₂O₃和0.8 mol%烧结助剂; 第二组

* 国家自然科学基金(批准号: 10774030)、广东省科技计划项目(批准号: 2010B090400141)和广州市科技计划项目(批准号: 2010Y1-C221)资助的课题。

† E-mail: xgtang@gdut.edu.cn

是 98.8 mol% Al_2O_3 , 1 mol% Y_2O_3 , 0.2 mol% 烧结助剂; 第三组是 98.8 mol% Al_2O_3 , 1 mol% La_2O_3 和 0.2 mol% 烧结助剂。三组配方中的烧结助剂是 SiO_2 和 Li_2CO_3 , 两种物质之间的摩尔比例是 1 : 1。配方按照各自的化学计量比进行配料, 采用传统固相陶瓷制备工艺制备陶瓷^[8]。三种样品各自混合后置于球磨罐中, 用无水乙醇作为球磨介质, 球磨 24 h, 将烘干后的粉末过筛。然后, 三种不同粉末和聚乙烯醇(PVA)均匀混合, 经过黏结剂造粒后, 压制成直径为 13 mm, 厚为 3 mm 的圆片形坯体, 再分别在 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C 和 1500 °C 下烧结 6 h, 得到几组不同烧结温度的样品。对比样品为 1350 °C 与 20 MPa 热压烧结的添加烧结助剂的 Al_2O_3 陶瓷样品。

采用 X 射线衍射仪(XRD, 发射源为 $\text{Cu K}\alpha$)进行样品的晶体结构分析。陶瓷表面经过磨平、抛光后, 涂覆银电极。样品在不同频率下的介电常数和损耗采用程控炉和阻抗分析仪(HP 4192A 型阻抗分析仪)进行测量。而热导性能用 PPMS-9 综合

物性测量系统测试, 热导测试时将陶瓷片打磨成直径为 5 mm, 厚 2 mm, 测试温度为 300 K。

3 实验结果及讨论

3.1 相结构

图 1 是掺杂不同元素的三组 Al_2O_3 基陶瓷样品在 5 个不同烧结温度和保温 6 h 下测得的 XRD 衍射图谱。由图 1(a) 可以看出, 样品形成了 α - Al_2O_3 固溶体, 通过对照 PDF 卡片, 没有观察到其他杂相。而图 1(b) 与 (c) 是分别掺杂 Y^{3+} 和 La^{3+} 的 Al_2O_3 的 XRD 衍射图谱, 两种掺杂的陶瓷样品除发现少量 Y_2O_3 和 La_2O_3 杂峰, 没有观察到其他杂相。这表明 Y^{3+} 或 La^{3+} 已经进入 Al_2O_3 晶格, 占据了其中一个 Al^{3+} 的位置, 从而基本形成了单一的固溶体。产生杂峰的原因可能是所用稀土掺杂与 Al_2O_3 形成单一固溶体时存在一个上限值, 超过该上限值部分, 以多余的杂相形式存在。

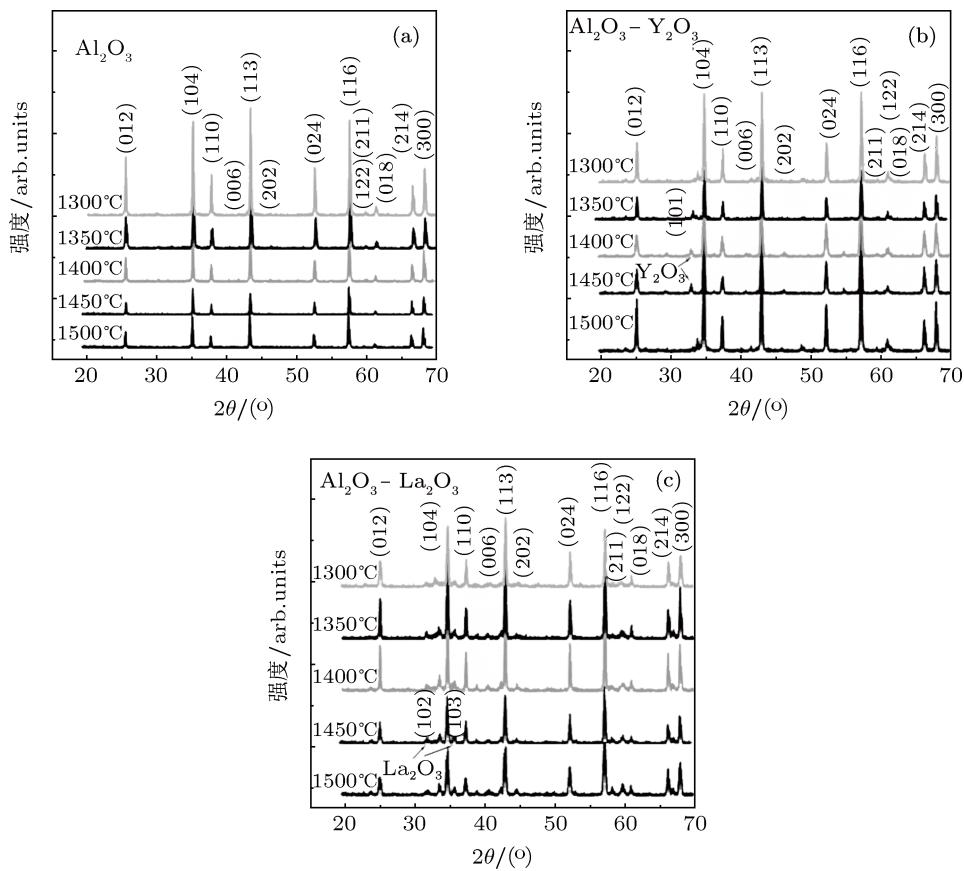


图 1 不同烧结温度的 Al_2O_3 基陶瓷 XRD 图 (a) 纯 Al_2O_3 ; (b) 掺 Y 的 Al_2O_3 ; (c) 掺 La 的 Al_2O_3

图 2 是纯 Al_2O_3 和分别掺 Y^{3+} , La^{3+} 的 Al_2O_3 三组样品在 1500°C 烧结的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 样品的各个衍射主峰均清晰尖锐, 这表明结晶良好。在同一烧结温度下, 掺 Y^{3+} 的 Al_2O_3 样品相对而言衍射峰更尖锐。同时, 以 (113) 峰为例, 掺 Y^{3+} 和 La^{3+} 的样品都向低角度方向偏移(图 2 中虚线所示), 衍射峰 d 值增大, 这可能是所掺的 Y^{3+} (0.9 \AA) 或 La^{3+} (1.9 \AA) 离子半径均大于占据的 Al^{3+} (0.5 \AA) 引起的。

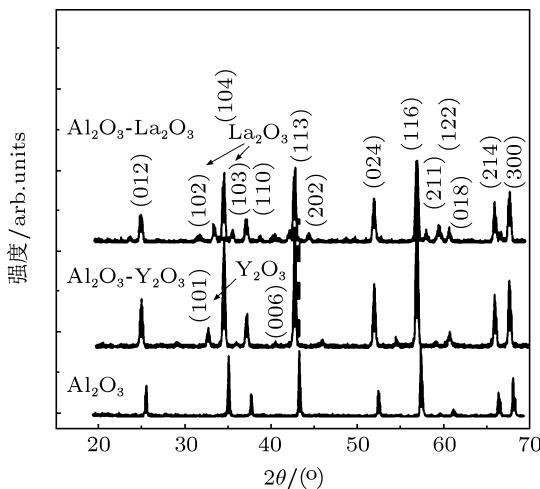


图 2 1500°C 烧结的 Al_2O_3 以及其掺 Y^{3+} , La^{3+} 陶瓷的 XRD 图

表 1 1500°C 烧结的 Al_2O_3 以及其掺 Y^{3+} , La^{3+} 陶瓷的晶格常数和晶格体积

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
Al_2O_3	4.771	13.018	296.30
掺 Y^{3+} 的 Al_2O_3	4.780	13.058	298.32
掺 La^{3+} 的 Al_2O_3	4.768	13.026	296.11

由 XRD 图谱, 通过公式计算出三组样品在各烧结温度下的晶格常数和晶格体积(见表 1)。因为所用的 α - Al_2O_3 样品属于三方晶系, 在铝氧化物中是最稳定的相, 所以晶格常数 $a = b$ 。通过对晶格常数, 发现各样品的晶格体积经过一段时间的收缩过程继而随烧结温度的升高而开始膨胀, 即存在一个转变点。纯 Al_2O_3 及掺 Y^{3+} 的样品在 1400°C 烧结时出现转变, 掺杂 La 元素的陶瓷却是在 1450°C 。其中, 掺 Y^{3+} 的 Al_2O_3 在 1500°C 烧结时得到的晶格体积是 298.3 \AA^3 , 相对其他样品是最高的。不过值得一提的是, 掺 Y^{3+} 和 La^{3+} 的陶瓷片晶格常数起伏都较大, 而纯 Al_2O_3 数值基本上趋于稳定。

定。这可能是因为掺杂的稀土元素的离子半径不同于原来的 Al^{3+} , 而烧结温度则进一步影响了晶格的生长。

3.2 热导性能分析

表 2 列出了 1500°C 烧结的三组 Al_2O_3 基陶瓷样品在室温下测量的热导率。对比可以看出, 没有掺杂稀土元素的 Al_2O_3 的热导率最大, 达到 $8.60 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右, 而掺杂 Y^{3+} , La^{3+} 的 Al_2O_3 , 其热导率分别是 2.02 和 $3.15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 相对偏低。作为对比的样品, 1350°C 与 20 MPa 热压烧结的添加烧结助剂的氧化铝陶瓷样品的热导率为 $24.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

对图 2 中每一种材料来说, 热导率的差异都受到添加剂量的影响。本实验加入少量的添加剂 Li_2CO_3 和 SiO_2 (见表 2), 没有掺杂稀土元素的 Al_2O_3 的添加剂是 0.4% 的份量, 明显要多于其他两者。随着添加剂增多, 在一定范围内, 对热导有利, 这主要是由于添加剂的加入, 使样品的密度增加, 气孔率减少, 从而提高了 Al_2O_3 的热导率。不过, 添加剂量是有上限值的, 进一步增加剂量, 会使晶界中玻璃相量增多, 晶界粗大, 最后会导致材料热导率下降 [9]。另外, 产生热导率差异的原因也可以从下面去寻找。一般来说, 在添加剂量相同的情况下, 掺杂 Y^{3+} 能够得到更高的热导率, 然而从图 2 可以看出, 中间掺 Y^{3+} 的 XRD 图存在 Y_2O_3 的杂峰, 表明 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的反应不够彻底, 可能形成了 $\text{Y}-\text{Al}-\text{O}$ 化合物, 此类化合物不具有挥发性, 容易沉积在晶界形成比较厚的晶间第二相, 而这些第二相的物质会对样品热导性能产生较大影响 [10]。同样在掺 La^{3+} 的 XRD 图也发现 La_2O_3 的杂峰。与没有掺稀土元素的 Al_2O_3 相比, 掺杂 Y^{3+} , La^{3+} 的氧化铝都存在杂相, 这可能是另一个导致其热导率相对较低的原因。

表 2 陶瓷样品的掺杂成分与热导率

样品	添加剂份量 (SiO_2 和 Li_2CO_3 各占比例)	掺杂稀土 元素份量	热导率/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
热压烧结 Al_2O_3	0.4 wt%	0	24.93
Al_2O_3	0.4 wt%	0	8.60
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$	0.2 wt%	1%	2.02
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	0.2 wt%	1%	3.15

除此之外, 热导率的差异还受多种因素的影响,

包括烧结温度、保温时间、烧结气氛、晶格缺陷等。热压烧结样品更致密，具有很高的热导系数。

3.3 介电弛豫

Al_2O_3 及其分别掺杂稀土元素 Y^{3+} 和 La^{3+} 的三组陶瓷，在不同烧结温度下的室温介电频谱的 ε' 都随着频率的升高而逐渐降低。不同烧结温度所得陶瓷片的相对介电常数 ε_r 相差不大，范围一般在 15—40，介电损耗因子 $\tan \delta$ 也比较小，而且数值也基本趋于稳定。为进一步研究陶瓷材料电性能，我们对三组陶瓷于室温，50 °C，100 °C，150 °C，200 °C，250 °C，300 °C，350 °C，400 °C，450 °C，500 °C，550 °C 和 600 °C 分别进行阻抗谱的测量。 50°C — 350°C 的阻抗谱变化不明显，没有列出。

阻抗谱分析是用于探测陶瓷材料电性能的一种方法。其中复阻抗可表示为

$$Z^* = Z' + jZ'' = 1/(jC_0\varepsilon^*\omega), \quad (1)$$

其中 C_0 为真空介电常数， ε^* 为复介电常数， $\omega(=2\pi\nu)$ 为角频率。图 3 为 1500 °C 烧结的 Al_2O_3 陶瓷样品在 550 °C 测量的阻抗谱。图 4 为 1500 °C 烧结的掺 Y^{3+} 的 Al_2O_3 陶瓷样品在 600 °C 测量的阻抗谱。

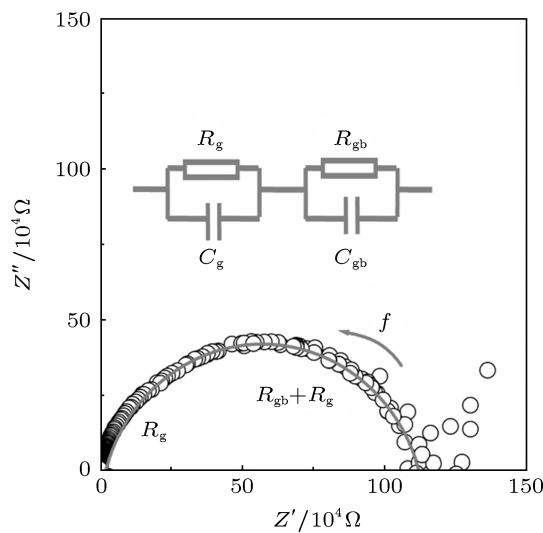


图 3 纯 Al_2O_3 陶瓷在 550 °C 下测量的阻抗频谱

从图 3 与图 4 比较来看，掺 Y 后，阻抗增大一倍多一点。一般而言，阻抗谱数据图可以建立在两个并联 RC 电路的等效模型之上^[11]，如图 3 中的插图。晶粒 (grain) 电阻 R_g 和晶粒电容 C_g 代表

高频响应即晶粒效应，而 R_{gb} 和 C_{gb} 分别表示晶界 (grain boundary) 电阻和电容，代表低频响应即晶界效应，而图 4 中测点基本上分布在 (Z', Z'') 平面的一段圆弧上，且圆心在 Z' 轴之下。此种非理想的半圆弧可用 Cole-Cole 复阻抗谱来描述^[12]，即

$$Z^* = R/\{1 + AR(j\omega)^{1-\alpha}\}, \quad (2)$$

其中 A 是个常数， α 被用来衡量对理想德拜弛豫的偏离程度 ($\alpha = 0$ 为理想德拜弛豫)。可知 $\alpha > 0$ 表明图 3 和图 4 的样品在所测量的温度下的弛豫类型是非德拜型的。由于其他温度的测点分布远小于 $1/4$ 个圆周，无法定出圆弧，因此没有给出阻抗谱图。从图 3 和图 4 中插图的等效电路可以看出，此时样品中的交流电导率是个复数，它不可能与复介电常数分开。另外，能够同时提供复介电常数和复电导率效应的只有氧原子；它一般出现于晶体的方式是氧空位或填隙。以上两种情况下的跨越位垒运动都能产生传导电流与位移电流^[13]。

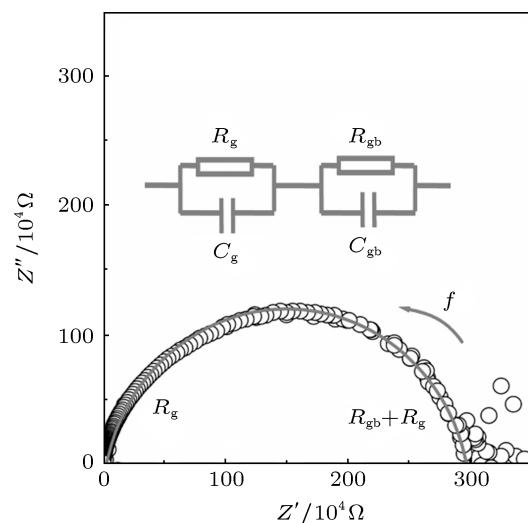


图 4 掺 Y^{3+} 的 Al_2O_3 陶瓷在 600 °C 测量的阻抗频谱

图 5 为 1500 °C 烧结的掺 La^{3+} 的 Al_2O_3 陶瓷样品在不同温度下测量的阻抗谱。同理，对于室温下测量的曲线，由于圆心在实轴之下，因此该弛豫类型是非德拜型。对于图 5 中从 400 °C 到 600 °C 测量的阻抗谱，400 °C 测试时在低频附近开始出现小段扩散曲线，随着测试温度逐渐升高，曲线的扩散现象也逐渐变小，最后在 600 °C 时阻抗谱过渡成一个非德拜型弛豫类型的圆弧。该低频的扩散现象类似于“电极钉扎”现象^[14]。低频扩散曲线的切线部分表征为一个晶界阻挡电容 C_{gb} ，这是在晶格边界处阻挡离子（而非电子）电荷载体的典型现象。

因此可以推断, 引起 Cole-Cole 图扩散的原因很可能是在低频范围内, 所掺杂的 La^{3+} 成为了阻挡电流的主要因素, 随频率降低, 这种阻挡作用就越明显, 从而出现扩散现象。图 5 中 550 °C 测量的阻抗谱图的插图是该模型的等效电路图, 电容 C_{gb} 就是线性行为所表征的晶界阻挡层电容。再者, 从 400 °C 到 600 °C 测量的阻

抗谱, 随着测试温度的升高, 圆弧半径变小, 这类似的现象, 在无铅 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) TiO_3 陶瓷中也被观察到^[15]。另外, 扩散消失的原因可能是, 随着温度的升高, 出现扩散现象的曲线对应的频率也逐渐升高, 在高频中阻挡电容发挥的阻挡作用逐渐减少, 最后当频率达到一定上限值, 曲线扩散现象消失。

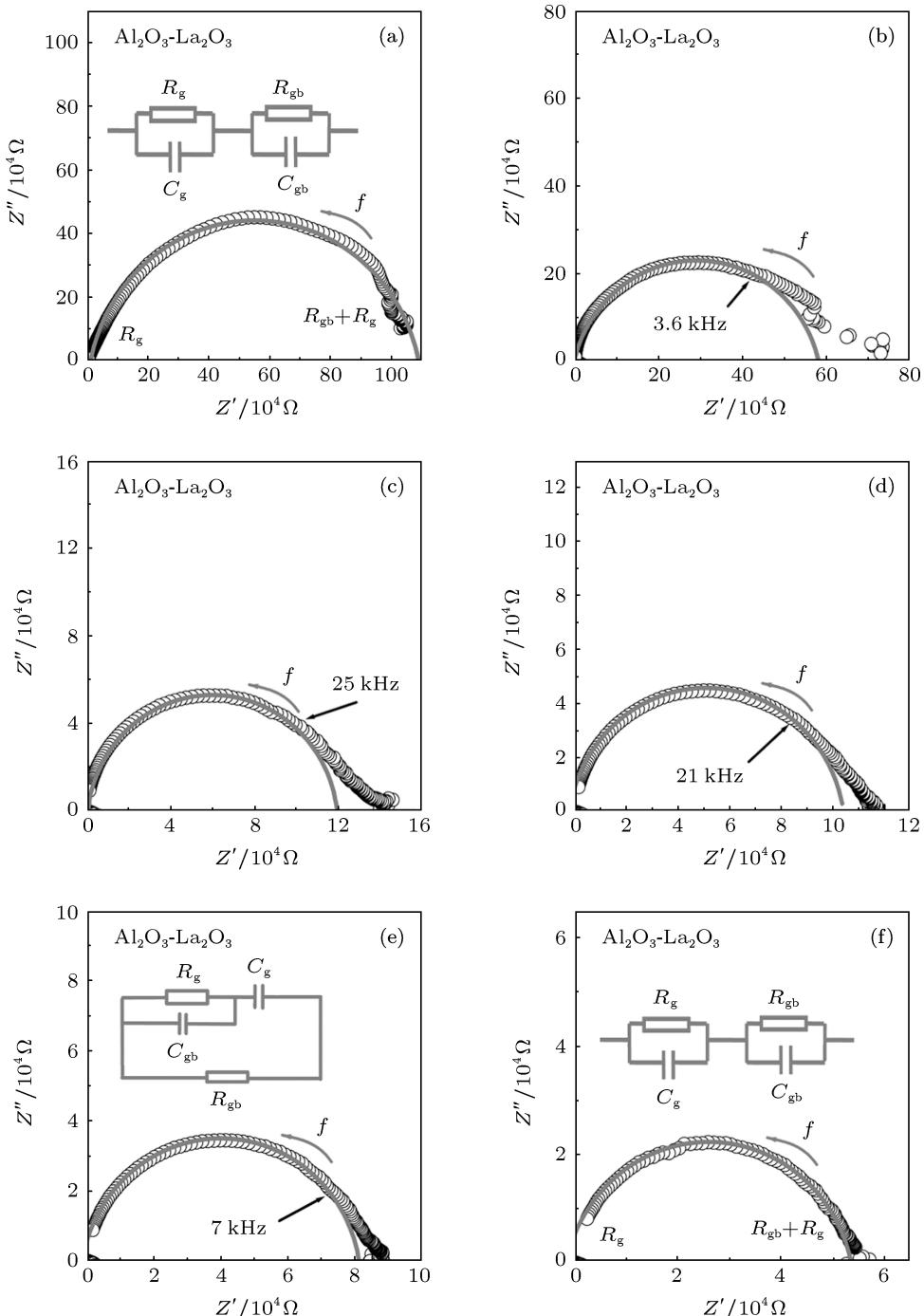


图 5 掺 La^{3+} 的 Al_2O_3 陶瓷在不同温度下测量的阻抗频谱图 (a) 室温; (b) 400 °C; (c) 450 °C; (d) 500 °C; (e) 550 °C; (f) 600 °C

在阻抗谱中, 低频与中频范围的弛豫一般是由空间电荷和电偶极子引起的^[16]. 而学者对介电弛豫的解释提出过很多模型, 诸如超顺电 (superparaelectric), 偶极子玻璃 (dipolar-glass) 等, 这些模型的一个共识就是由于掺杂元素的无序, 破坏了晶体本身的长程偶极子的排列, 从而形成纳米尺寸的极性原子簇^[17]. 这类纳米极性微区在弛豫型铁电体中表现更为明显, 如掺 Zr 的 BaTiO₃ 陶瓷是导致介电弛豫的原因之一^[18]. 对于掺 Y³⁺ 和 La³⁺ 的 Al₂O₃ 陶瓷固溶体, 由于 Y³⁺ (0.9 Å) 和 La³⁺ (1.9 Å) 的离子半径大于 Al³⁺ (0.5 Å), 因此用 Y³⁺ 和 La³⁺ 去取代 Al³⁺ 会导致晶格畸变. 随着烧结温度升高, 固溶体的反应越来越充分, 更多离子成功掺杂到 Al³⁺ 原来的位置上, Al₂O₃ 晶体的长程排列被掺杂元素的无序逐渐破坏, 最终表现出现介电弛豫现象.

4 结 论

本文采用传统固相反应方法, 制备出纯氧化铝陶瓷及其分别掺杂稀土元素钇和镧的陶瓷样品. 测量了样品的结构、介电特性和热导性能; 研究了烧结温度 (1300 °C—1500 °C) 对这些样品性能的影响. 结果发现纯 Al₂O₃ 以及掺 Y³⁺ 和 La³⁺ 三组陶瓷都存在介电弛豫现象, 并对其进行了机理分析. 掺杂少量烧结助剂的 Al₂O₃ 的热导率达到 8.60 W/(m·K), 远高于传统 Al₂O₃ 材料的热导率. 因此用 Y³⁺ 和 La³⁺ 去取代 Al³⁺ 会导致晶格畸变. 随着烧结温度升高, 固溶体的反应越来越充分, 更多离子成功掺杂到 Al³⁺ 原来的位置上, Al₂O₃ 晶体的长程排列被掺杂元素的无序逐渐破坏, 最终出现介电弛豫现象. 低温热压烧结的 Al₂O₃ 样品热导率高达 24.93 W/(m·K), 可以用于高功率 LED 散热基片.

-
- [1] Svilainis L 2008 *Displays* **29** 506
 - [2] Kee R J, Almand B B, Blasi J M, Rosen B L, Hartmann M, Sullivan N P, Zhu H Y, Manerbino A R, Menzer S, Grover Coors W, Martin J L 2011 *Appl. Thermal. Eng.* **31** 2004
 - [3] Yin L Q, Yang L Q, Yang W Q, Guo Y S, Ma K J, Li S Z, Zhang J H 2010 *Solid-State Electron* **54** 1520
 - [4] Peng R, Zhou H P, Ning X S, Xu W, Lin Y B 2002 *J. Inorg. Mater.* **17** 731 (in Chinese) [彭榕, 周和平, 宁晓山, 徐伟, 林渊博 2002 无机材料学报 **17** 731]
 - [5] Mu B C, Sun X D 2002 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **20** z104 (in Chinese) [穆柏春, 孙旭东 2002 中国稀土学报 **20** z104]
 - [6] Yang Q H, Zeng Z J, Xu J, Su L B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2726 (in Chinese) [杨秋红, 曾智江, 徐军, 苏良碧 2006 物理学报 **55** 2726]
 - [7] Yao Y J, Qiu T, Jiao B X, Shen C Y 2005 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **23** 158 (in Chinese) [姚义俊, 邱泰, 焦宝祥, 沈春英 2005 中国稀土学报 **23** 158]
 - [8] Chen D G, Tang X G, Jia Z H, Wu J B, Xiong H F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127701 (in Chinese) [陈东阁, 唐新桂, 贾政华, 伍君博, 熊惠芳 2011 物理学报 **60** 127701]
 - [9] Huang L P, Zhao H F, Fu X R, Dong L J 1989 *J. Inorg. Mater.* **4** 217 (in Chinese) [黄莉萍, 赵惠芬, 符锡仁, 董良金 1989 无机材料学报 **4** 217]
 - [10] Zhou H P, Zhou J S 1995 *J. Inorg. Mater.* **10** 439 (in Chinese) [周和平, 周劲松 1995 无机材料学报 **10** 439]
 - [11] Ferrarelli M C, Sinclair D C, West A R, Dabkowska H A, Dabkowski A, Luke G M 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 5916
 - [12] Sarkar S, Jana P K, Chaudhuri B K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 022905
 - [13] Cole K S, Cole R H 1941 *J. Chem. Phys.* **9** 341
 - [14] Sinclair D C, West A R 1989 *Phys. Rev. B* **39** 13486
 - [15] Kim J S, Choi B C, Jeong J H, Chung S T, Cho S B, Kim I W 2009 *J. Kor. Phys. Soc.* **55** 879
 - [16] Elissalde C, Ravez J 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 1957
 - [17] Kuang S J, Tang X G, Li L Y, Jiang Y P, Liu Q X 2009 *Scripta Mater.* **61** 68
 - [18] Tang X G, Wang J, Wang X X, Chan H L W 2004 *Solid State Commun.* **131** 163

Influences of Y- and La-dopant on the thermal conductive properties and dielectric relaxation of Al₂O₃-based ceramics*

Wu Jun-Bo Tang Xin-Gui[†] Jia Zhen-Hua Chen Dong-Ge
Jiang Yan-Ping Liu Qiu-Xiang

(School of Physics and Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(Received 2 November 2011; revised manuscript received 15 April 2012)

Abstract

Al₂O₃ ceramics doping with Y³⁺ and La³⁺ are synthesized by conventional solid state reaction method. The structures, thermal conductivities properties and the effects of sintering temperature on the electrical properties of the samples are measured. X-ray diffraction results indicate that all the ceramics are formed to be of pure solid solution when the samples are sintered at 1500 °C. Thermal conductivities of Al₂O₃ ceramics reach up to 8.60 W/(m·K). All the ceramics show temperature-stable dielectric characteristics. Typical dielectric relaxation behaviors are observed in Y- and La-doped Al₂O₃ ceramics, and the relaxation mechanism is also analyzed.

Keywords: Al₂O₃, ceramics, thermal conductivity, dielectric relaxation

PACS: 77.22.Gm, 77.22.Ch, 74.25.fc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774030), the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2010B090400141), and the Science and Technology Project of Guangzhou City, China (Grant No. 2010Y1-C221).

† E-mail: xgtang@gdut.edu.cn