

铁磁性锰氧化物掺杂的 ZnO 压敏电阻性能研究*

羊新胜 赵 勇†

(材料先进技术教育部重点实验室和超导研究开发中心,西南交通大学,成都 610031)

(2007 年 9 月 25 日收到,2007 年 10 月 16 日收到修改稿)

利用通常的电子陶瓷制备工艺制备了铁磁性锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 掺杂的 ZnO 陶瓷. 晶界处存在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 和 LaMnO_3 (LMO) 两种杂相. 样品中绝缘相 LMO 的含量显著影响着样品的电学性能. 掺杂后的样品仍具有一定的铁磁性. 在样品上施加磁场后, 样品电阻值增加, 表现为正磁电阻性质. 正磁电阻的出现, 是由于磁场的存在增加了晶界处势垒的高度造成的. 结果表明磁场可以改变多晶陶瓷样品中晶界处势垒的性质, 从而改变样品的电输运特性.

关键词: ZnO, 压敏电阻, 锰氧化物, 正磁电阻

PACC: 7280T, 7220M, 7330

1. 引 言

ZnO 是最典型的一种压敏电阻材料, 因其具有优异的非线性电压-电流特性, 现已经广泛应用于过压保护、稳压等方面^[1]. ZnO 压敏电阻在制备过程中需要添加少量的氧化物, 按照添加剂的不同, 可以分为 Bi 系和 Pr 系两种体系^[2], 分别以 Bi_2O_3 和 Pr_6O_{11} 为必要的添加剂. 最近 Kuttly 研究小组发现钙钛矿的 Mn 氧化物掺杂的 ZnO 陶瓷也具有较好的压敏性能. 他们发现 CaMnO_3 掺杂的 ZnO 具有高的非线性系数 ($\alpha = 380$) 和很低的压敏电压 ($E_1 = 1.8 \text{ V/mm}$)^[3]. 这个结果说明对于 ZnO 压敏电阻材料, 钙钛矿的锰氧化物也是一种较好的添加剂. 同时他们还发现, 在 ZnO 陶瓷中, 添加铁磁性的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 后, 样品也具有较高的非线性系数^[4]. 更重要的是, 样品的非线性性质可以通过磁场来调节, 增大施加在样品上的磁场强度, 样品的压敏电压降低. 相应的, 对于相同的外加电场, 电流强度随外加磁场的增加而增加, 对应于电阻值变小. 这种磁场改变电学性质的特点, 将大大拓展 ZnO 陶瓷的适用范围, 使得 ZnO 陶瓷由单一的电学器件变成一种多用途的复合器件. 可见, 对磁性锰氧化物掺杂的 ZnO 陶瓷的研究具有重要的意义的. 本文将研究 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 掺杂的 ZnO

陶瓷的微观结构、电学性质以及磁场对电性质的影响等特性.

2. 实 验

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 前驱粉 (LSMO) 用溶胶-凝胶方法^[5]制备, 并经过 1000°C 煅烧 2 h. 用通常的电子陶瓷制备工艺, 将市售的 ZnO 粉与制备的 LSMO 粉经过混和 (LSMO 的摩尔比为 1%、2%、3%、4%、5%), 研磨、压片, 在 1300°C 烧结 2 h. 样品的显微形貌通过扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 200) 观察, 并利用能量衍射谱 (EDX) 对样品进行微区成分分析. 利用 X 射线衍射谱 (XRD, X'Pert Panalytical) 进行相结构分析. 样品的磁性质通过超导量子干涉仪 (SQUID, MPMS, Quantum Design) 测量. 样品表明涂敷 In-Ga 电极, 利用 Keithley 2410 进行电学性能测量.

3. 结果和讨论

图 1 是典型样品的扫描电镜图, 可以看出, 晶粒的形状不规则, 同时, 晶界处有一些析出物. 根据能谱 EDX 的分析 (图 1(b)), 晶界处富集 LSMO, 而晶粒处没有探测到 LSMO, 这说明掺杂物主要偏析在晶界处.

* 国家自然科学基金 (批准号 50372052, 50588201) 和国家重大基础研究项目 (973) (批准号 2007616906) 资助的课题.

† E-mail: yzhao@swjtu.edu.cn

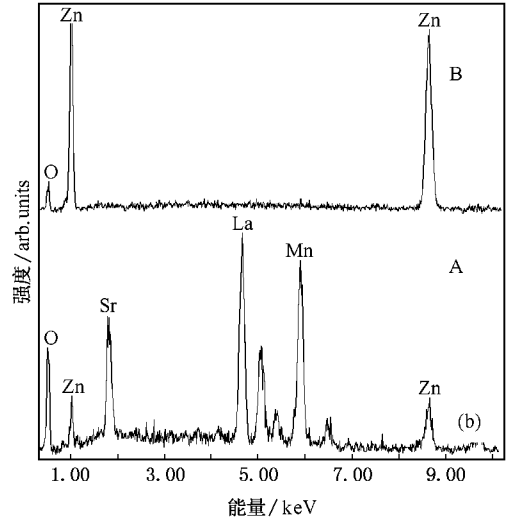
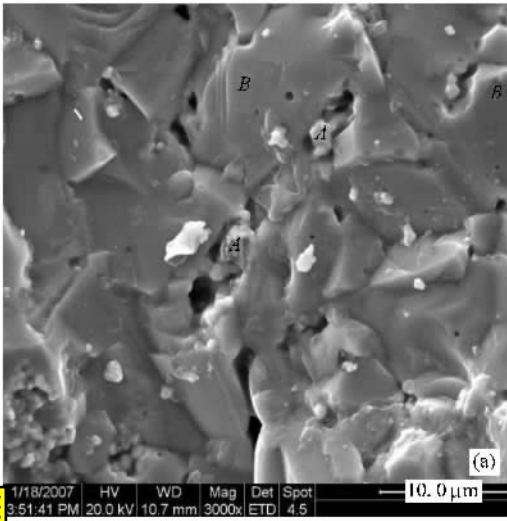


图 1 (a) 掺杂量为 2% 的 ZnO 陶瓷的 SEM 图(图中标记为“B”的代表 ZnO 晶粒, 标记为“ A ”的代表晶界(富集 LSMO));(b) 是这两个区域的 EDX 图

图 2(a) 是两种典型样品的 X 射线衍射图. 主晶相是纤锌矿结构 ZnO, 杂相为 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 和 $LaMnO_3$ (LMO). 这说明样品在高温烧结过程中一部分 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 会分解为 $LaMnO_3$, 多余的 Sr 和 Mn 可能形成其他杂相, 但因为其含量较小, 我们的实验中并没有探测到. 图 2(b) 是 LSMO 的 (024) 晶面和 LMO (202) 晶面的相对比例强度 (= 该晶面对应峰强度/该样品最强峰强度), 这两个晶面的相对比例强度可以用来表示对应的相在样品中的含量. 可以看出, 每一种样品中, LSMO 的比例都要高于 LMO. 对于相 LSMO, 其含量随掺杂量的增加而增加, 而对于相 LMO, 除了掺杂为 2% 样品中的含量大于其他掺杂量的样品, 整体上其含量也随掺杂量的增加而增加. 在室温下 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 是铁磁金属态

(ferromagnetic metallic), 而 $LaMnO_3$ 是绝缘态 (spin-canted insulating state)^[6], 下面我们看到, 这两种杂相对样品的电学性质有很大影响.

不同掺杂量样品的电压-电流曲线 ($I-V$) 如图 3 所示. 不同的样品表现出不同程度的非线性 $I-V$ 特性, 非线性系数根据下式来计算:

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(V_2/V_1)} \quad (1)$$

式中 V_2 和 V_1 分别是对应于电流 I_2 和 I_1 的电压值, I_2 和 I_1 分别取 10 mA/cm^2 和 1 mA/cm^2 , 计算得到的非线性系数值如图 4 所示. 图 4 中同时给出线性区的电阻率值 (小电流区域, $J = 10^{-6} \text{ A/cm}$). 根据图 4, 掺杂量为 2% 样品的非线性系数明显大于其他的样品, 掺杂量为 1% 样品的非线性系数最小. 非线性

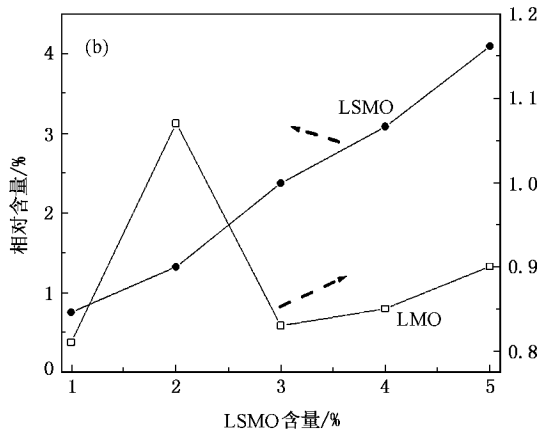
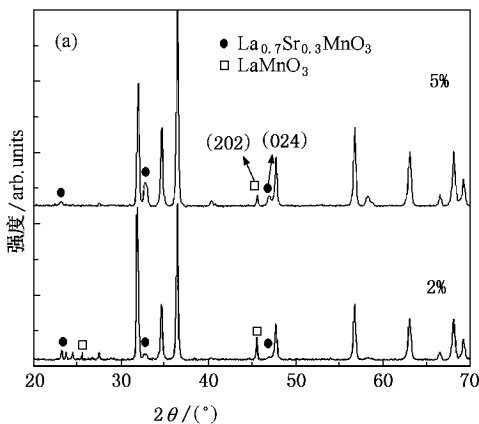


图 2 (a) 两种典型样品(掺杂为 2% 和 5%) XRD 图, 未标记的峰对应于纤锌矿 ZnO; (b) 两种杂相的相对含量: 用 LSMO (024) 晶面和 LMO (202) 晶面的相对比例强度来表示

性系数整体上随掺杂量的增加而增大. 电阻率基本上也随掺杂量的增加而增大, 只有掺杂 2% 的样品偏离了这种单调增加趋势, 其电阻率大于高掺杂量(3% 和 4%) 的样品. 可以看到, 电阻率和非线性系数随掺杂量的改变的趋势与图 2(b) 中 LMO 含量随掺杂量的改变的趋势是一样的. 这说明体系的电学性质明显依赖于 LMO 的含量.

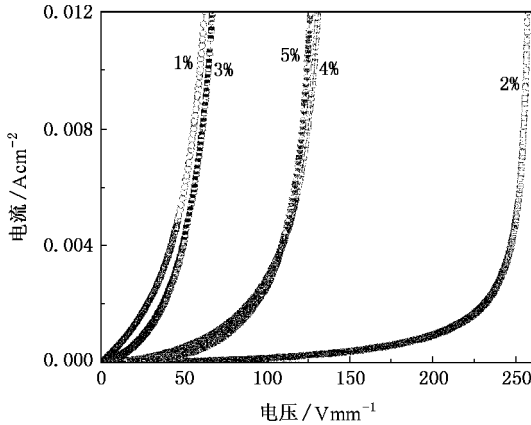


图 3 掺杂不同比例 LSMO 的 ZnO 陶瓷的 I-V 曲线

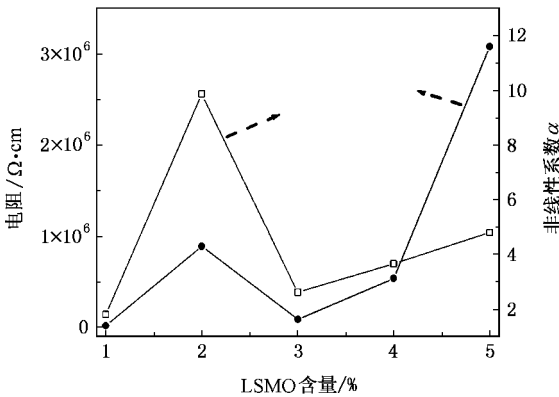


图 4 不同掺杂量样品的电阻率和非线性系数

我们知道 ZnO 是一种典型的压敏电阻材料, 其非线性 I-V 特性可以用双肖特基势垒模型很好地解释, 低场下电阻率主要由晶界性质决定^[7]. 对于 LSMO 掺杂的 ZnO 样品, 晶界处存在两种杂相: 金属相的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和绝缘相的 LaMnO_3 , 虽然 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的含量大于 LaMnO_3 , 但前者对电学性质的影响明显低于后者, 这是因为后者是形成晶界势垒的主要因素. 整体上, LaMnO_3 的含量随掺杂量的增加而增加, 因此势垒高度也随掺杂量的增加而变大, 从而使得电阻率和非线性系数也随掺杂量的

增加而增加. 而掺杂量为 2% 的样品中 LaMnO_3 含量偏离了这种单调增加趋势, 使得该样品的电阻率和非线性系数异常增大.

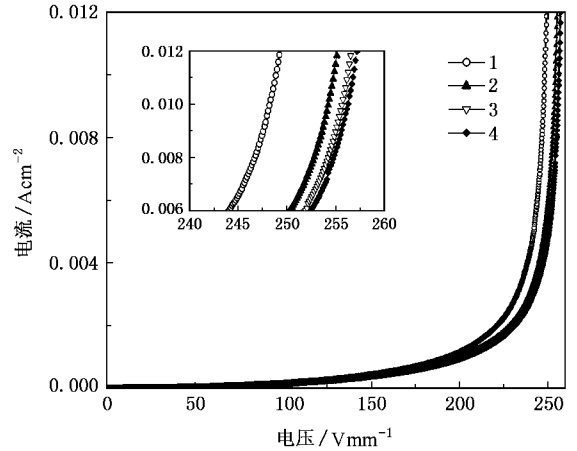


图 5 掺杂量为 2% 的 ZnO 样品多次测量的 I-V 图(标记的数字是测量次数, 插图为高电场区域的放大图)

图 5 是掺杂量为 2% 样品的多次测量 I-V 特性图. 可以看出样品经过多次测量后, 性能逐渐趋于稳定. 图 6 是掺杂量为 2% 样品的老化性能. 老化是在样品上加上 $0.75 V_{1\text{mA}}$ 的电压, 经过 20 h, 测量样品性能的变化. 为了更好地看到这种变化, 我们将电流和电压变成对数坐标, 可以看到, 经过直流老化后, 电流只有很小的增加. 而一般的 ZnO 压敏电阻材料, 直流老化后漏电流的增加通常达到几个数量级. 这说明 LSMO 掺杂的 ZnO 样品具有较好的可重复性和抗老化性质.

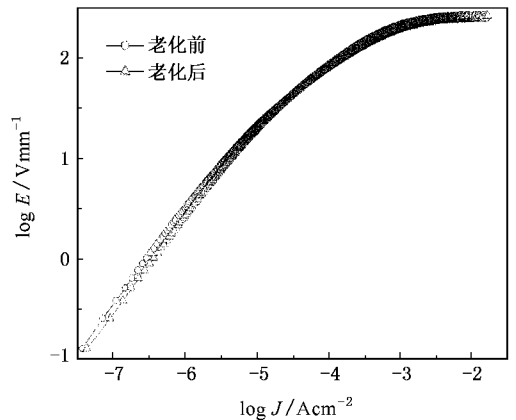


图 6 掺杂 2% 的样品老化前后性能变化

为了了解磁性掺杂以后样品的磁性质, 我们测量了样品在室温下的磁化曲线, 如图 7 所示. 样品

具有铁磁性特征. 由于样品中掺入的磁性成分少, 因此磁场增加到 1 T 时磁矩仍然没有饱和.

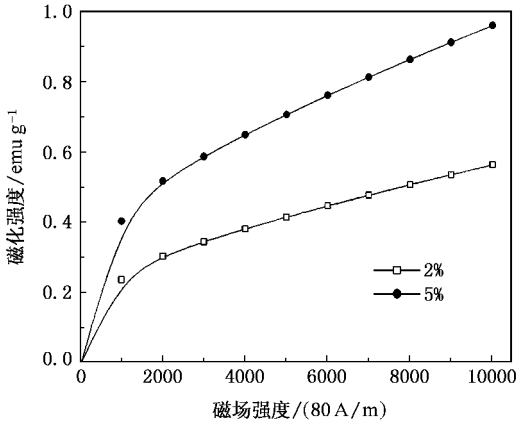


图7 掺杂为 2% 和 5% LSMO 的 ZnO 样品的磁化曲线

由于样品在掺杂以后仍然具有一定的磁性, 因此我们测量了室温下磁场对样品电学性能的影响, 如图 8 所示. 在低电场时, 磁场对样品的影响不明显(电阻有很小的增加, 磁电阻 $MR = (R_0 - R_H)/R_0 = -3.1\%$); 在高电场时, 样品的电学性质明显的被磁场改变, 在相同的电场强度下, 电流密度明显的降低, 对应于电阻值增加(正的磁电阻, PMR). 在电场强度为 250 V/mm 时 $MR = -116\%$.

正磁电阻现象在其他的一些体系中也存在, 如 Sr 掺杂的 LaMnO_3 和 Nb 掺杂的 SrTiO_3 ^[8] 以及 $(\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3)_{0.6}(\text{ITO})_{0.4}$ 复合体系中^[9]. 在 LSMO 掺杂的 ZnO 陶瓷中, 磁场对电运输的改变, 可以用磁场对晶界处势垒的影响来解释. 晶粒是 n 型半导体 ZnO, 晶界是 p 型半导体 LSMO 和 LMO 的混和, 从而形成 n-p-n 结构的双肖特基势垒(n-ZnO/p-

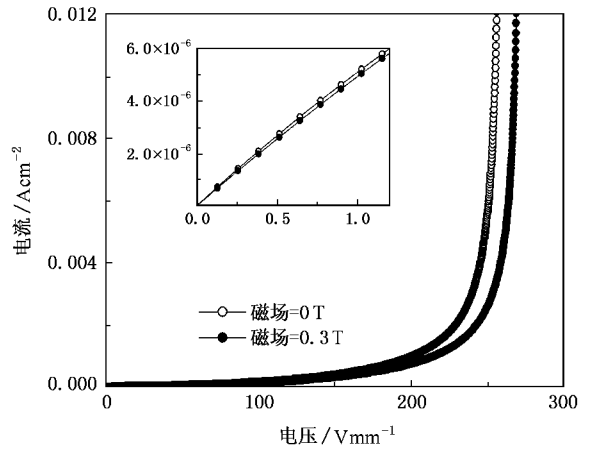


图8 磁场对掺杂量为 2 mol% 样品的 I-V 特性的影响

LSMO 和 p-LMO/n-ZnO). 磁场改变了晶界处的势垒(磁场增加了 p 区空穴浓度, 因此 p-n 结中载流子浓度更容易扩散, 使得势垒高度增加), 从而样品电阻增加.

利用磁场对非线性的调节, 可以增加 ZnO 压敏陶瓷的功能, 拓展其应用的范围. 同时可以使器件做得小型化、多功能化, 符合目前材料科学的发展方向.

4. 结 论

在 ZnO 中掺杂铁磁性的 LSMO, 经过高温烧结, 掺杂物主要偏析在晶界处. 掺杂量为 2 mol% 的样品的非线性系数最大, 达到 9.9. 样品具有较好的可重复性和抗老化性质. 掺杂的样品仍具有铁磁性. 磁场可以改变样品的电学性质, 表现为正的磁电阻特性. 用磁场对势垒的影响解释了上述现象.

- [1] Cheng P F, Li S T, Jiao X L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4253 (in Chinese)[成鹏飞、李盛涛、焦兴六 2006 物理学报 **55** 4253]
- [2] Nahm C W 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 545
- [3] Vijayanandhini K, Kutty T R N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123513
- [4] Vijayanandhini K, Kutty T R N 2006 *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** 2902

- [5] Siwach R K, Goutam U, Srivastava R 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 14
- [6] Coey J M D, Viret M 1999 *Advances in Physics* **48** 167
- [7] Clarke D R 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
- [8] Lu H B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5007
- [9] Zhang N, Wang M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122111



The study of ZnO varistor doped with ferromagnetic manganese oxide^{*}

Yang Xin-Sheng Zhao Yong[†]

(*Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China) & Superconductivity R&D Center (SRDC) ,
Southwest Jiaotong University , Chengdu 610031 , China*)

(Received 25 September 2007 ; revised manuscript received 16 October 2007)

Abstract

ZnO varistor doped with ferromagnetic manganese oxide ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) was prepared by conventional electric ceramic technique. There are secondary phases , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and LaMnO_3 , existing at the grain boundaries. The content of insulating phase of LaMnO_3 obviously affects the electrical properties of the samples. The samples still remained ferromagnetism after doping. Applied magnetic field could change the electrical property. The resistance increased when magnetic field was applied , showing a positive magnetoresistance (PMR) phenomenon. The existence of PMR is due to the broadening of barrier at the grain boundaries caused by the magnetic field.

Keywords : ZnO , varistor , manganese oxide , positive magnetoresistance

PACC : 7280T , 7220M , 7330

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372052 , 50588201) and the National Key Basic Research Project 973 (Grant No. 2007616906).

[†] E-mail : yzhao@swjtu.edu.cn