

# ZnO 压敏陶瓷中缺陷的介电谱研究\*

李盛涛<sup>1)†</sup> 成鹏飞<sup>2)</sup> 赵 雷<sup>1)</sup> 李建英<sup>1)</sup>

1) 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

2) 西安工程大学理学院, 西安 710048)

(2007 年 10 月 8 日收到, 2008 年 7 月 9 日收到修改稿)

从理论上证明了介电松弛过程在介电谱上等效于电子松弛过程, 认为室温下  $10^5$  Hz 处特征损耗峰起源于耗尽层处本征缺陷所形成的电子陷阱. 在  $-130\sim 20^\circ\text{C}$  范围内测量了三种配方 ZnO 陶瓷的介电频谱, 发现 ZnO 压敏陶瓷室温下  $10^5$  Hz 处的特征损耗峰在低温下分裂为两个特征峰, 认为它们起源于耗尽层中的本征缺陷(锌填隙或/和氧空位)的电子松弛过程. 发现 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系陶瓷特征峰仅仅由锌填隙引起, 而 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 六元系压敏陶瓷特征峰则由锌填隙和氧空位共同引起. 分析了热处理温度和气氛对试样介电谱的影响, 发现锌填隙浓度对热处理温度更敏感, 而氧空位浓度对热处理气氛更敏感.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 本征缺陷, 介电谱, 热处理

PACC: 7330, 7740, 7340T

## 1. 引 言

ZnO 压敏陶瓷具有非常优异的非线性伏安特性, 广泛应用于电力设备和电子线路的过电压保护中<sup>[1-4]</sup>. 随着应用领域的不断扩展迫切需要全面提高 ZnO 压敏陶瓷的电气性能. 电气性能的全面改善取决于对 ZnO 压敏陶瓷显微结构和导电机理的深入认识. 从显微结构来看, ZnO 压敏陶瓷由 ZnO 半导体晶粒和绝缘晶界构成<sup>[5, 6]</sup>. 一般认为压敏陶瓷的非线性主要取决于晶界处所形成的双 Schottky 势垒, 不过只有 ZnO 基压敏陶瓷的非线性最好, 因此要完整解释 ZnO 压敏陶瓷的导电机理离不开对 ZnO 晶粒和晶界 Schottky 势垒的再认识.

纯净的 ZnO 为非化学计量比晶体, 呈 n 型导电性, 其分子式可写成 Zn<sub>1+x</sub>O 或 ZnO<sub>1-y</sub>, 其中 x 和 y 表示 Zn 或 O 的偏移量. 以前认为 ZnO 晶粒的本征缺陷要么是锌填隙, 要么是氧空位. 由于两种缺陷产生的本质原因都可以归结为氧相对缺乏, 因此 ZnO 中可能同时存在锌填隙和氧空位. 以往关于 ZnO 压敏陶瓷导电机理的研究主要在于阐述 Schottky 势垒的作用, 而 Schottky 势垒的形成仍然不太清楚. 有人

认为在 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在的前提下氧能有效地吸附于晶粒表面形成过剩氧, Schottky 势垒是晶界中氧吸附的结果, 而另有人认为 Schottky 势垒是 ZnO 本征缺陷引起的<sup>[7, 8]</sup>.

在长期电压作用下或冲击电流作用下 ZnO 压敏陶瓷的泄漏电流逐渐增大而压敏电压逐渐减小, 这种现象被称为老化. Gupta 和 Eda 等认为长期电场作用下的老化机理为耗尽层中的锌填隙迁移至晶粒表面并与荷负电的氧中和使空间电荷下降<sup>[9, 10]</sup>. 热离子扩散理论不能解释老化后施主浓度  $N_d$  增大、介电损耗增大的事实, 也不能解释机械应力下的老化现象及冲击电流作用下的老化现象<sup>[11, 12]</sup>. Stucki 等人通过 XPS 的测量发现电场作用下老化后的 ZnO 压敏陶瓷其晶界中氧的浓度低于晶粒内<sup>[13]</sup>, 因此氧与 ZnO 本征缺陷的结合可能是理解 ZnO 非线性起源的关键所在, 而 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 只是提供了氧快速扩散的通路而已.

ZnO 压敏陶瓷在室温下的介电谱于  $10^5$  Hz 处存在一个明显的松弛损耗峰, 同一温度下该峰对应的频率与配方体系和工艺过程的关系不大<sup>[14, 15]</sup>, 因而该峰是 ZnO 本征缺陷的松弛运动在外电场下所形成的特征峰. 既然特征峰是本征缺陷松弛运动的反

\* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50625721), 国家自然科学基金(批准号: 50477023)和电力设备电气绝缘国家重点实验室中青年基础研究创新基金资助的课题.

† E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

映,那么就可以根据介电谱了解本征缺陷结构.介电谱是研究电介质松弛极化的有效手段.由于势垒区(即耗尽层)的形成,半导体的 ZnO 晶体转变成电介质陶瓷,这一转变使得通过介电响应研究 ZnO 压敏陶瓷的缺陷结构成为可能.尤其是外施电压几乎全部施加在晶界区(即 ZnO 晶粒耗尽层和晶界层),因此介电谱中蕴含着非线性伏安特性起源的关键信息.本文拟通过介电特性的测量来分析 ZnO 压敏陶瓷的缺陷结构,揭示非线性的起源.

## 2. 试样和实验

在实际的 ZnO 压敏陶瓷中常包含多种添加剂,其中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  最为重要,是非线性形成剂,而其他添加剂为功能性添加剂.为了说明 ZnO 本征缺陷、氧及添加剂的影响,本文配备了三种试样,分别是纯 ZnO、 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  二元系试样及 ZnO 中掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnCO}_3$  的六元系试样,其中六元系试样与实际产品最接近.三种试样的具体配方见表 1.按照传统电子陶瓷工艺制备试样,试样烧结温度为  $1150^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,试样最终尺寸为  $\phi 10 \times 1 \text{ mm}$ .在试样两端溅射金电极后就可以进行电气性能和介电性能的测量.

表 1 三种试样的成分含量(mol%)

样品	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{MnCO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	ZnO
A	0	0	0	0	0	0	0	100
B	5	0	0	0	0	0	0	95
C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	97.5

测量伏安特性时,直流电源由 YJ32-2 型晶体管直流稳压器提供,电流由 HEWLETT-34001A 型电子万用表测量,电压由胜利 VC9804A 型电子万用表测量.击穿后试样的电流-电压特性可以表示为

$$I = (U/C)^n, \quad (1)$$

式中,  $C$  为常数.因此,  $\log I - \log U$  曲线的斜率就是非线性指数.

本文用 Novocontrol 宽频介电谱仪进行介电特性的测量,测量温度范围为  $-130^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ ,每  $10^\circ\text{C}$  测试一次频谱,频谱的频率范围为  $0.1 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ .

为研究吸附氧对介电谱的影响,部分试样于  $400^\circ\text{C}$  在不同气氛下进行了热处理.气氛是通过向烧结炉内鼓入  $\text{O}_2$  或  $\text{N}_2$  来实现的.  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的流量为  $1000 \text{ ml/min}$ ,气压为  $0.3 \text{ MPa}$ .

## 3. 结果与分析

### 3.1. 配方对 ZnO 陶瓷伏安特性和室温介电频谱的影响

图 1 给出了三种试样在室温下的伏安特性.由图可见, A 试样为纯 ZnO,不含其他添加剂,其伏安 ( $I-V$ ) 特性呈线性(由于 A 试样电阻很小,没有给出其伏安特性).在 ZnO 中掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  后,呈现出非线性伏安特性(B 试样).当在 ZnO 中进一步掺杂其他添加剂后,伏安特性的非线性进一步提高(如 C 试样).可见,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的掺杂对于 ZnO 陶瓷非线性伏安特性的形成极其重要,这是因为晶界层的富铋相为氧的扩散提供了快捷通道,氧在晶界层吸附形成过剩氧,过剩氧吸附 ZnO 晶粒表面的电子,使 ZnO 晶粒表面形成荷正电的耗尽层,而晶界层的过剩氧荷负电,于是在耗尽层形成 Schottky 势垒.多孔 ZnO 在氧气氛下热处理后也会显示明显的非线性<sup>[6]</sup>,因此 ZnO 压敏陶瓷的非线性起源于晶界层过剩的吸附氧.晶界层中吸附氧的浓度决定了空间电荷的数量,于是吸附氧的浓度和 ZnO 晶粒的缺陷浓度共同决定了势垒的高度和宽度.

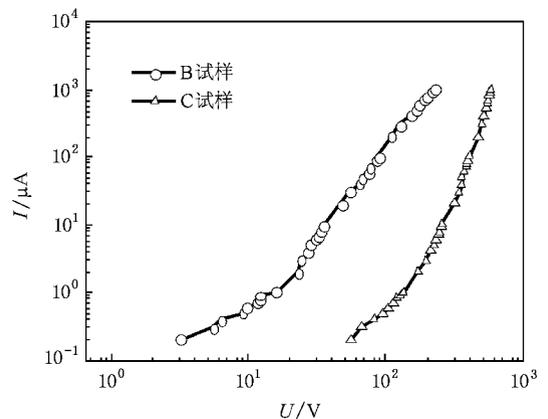


图 1 室温下试样的  $I-V$  特性

由于在晶界区存在晶界层和耗尽层,其电阻远高于 ZnO 晶粒的电阻,这样外施电压几乎全部施加在晶界区上,因此在一定的频率范围内介电谱反映的是晶界区内的松弛过程.图 2 给出了三种试样在室温下介电频谱.由图可见, A 试样不存在耗尽层,电导太高,松弛损耗淹没在电导损耗之中; B 试样和 C 试样由于形成了耗尽层,电导损耗显著下降,晶界

区的松弛损耗显现出来.

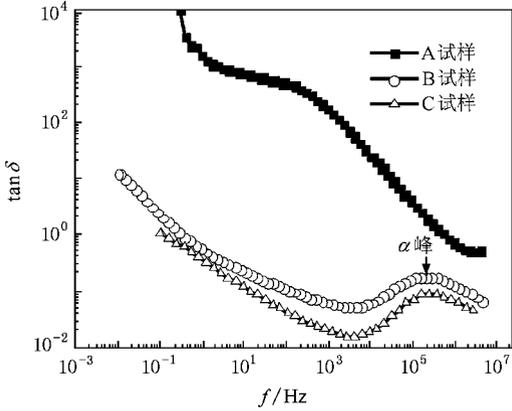


图2 室温下试样的介电频谱

### 3.2. ZnO 压敏陶瓷耗尽层中电子松弛过程的分析

随着外施电压大小及方向的变化,耗尽层中电子结构将发生相应的变化,突出表现在与费米能级相交处的电子陷阱能级中深电子陷阱对电子的俘获或发射,如图3所示.深电子陷阱对电子的俘获或发射所形成的电子松弛过程也将产生介电损耗.

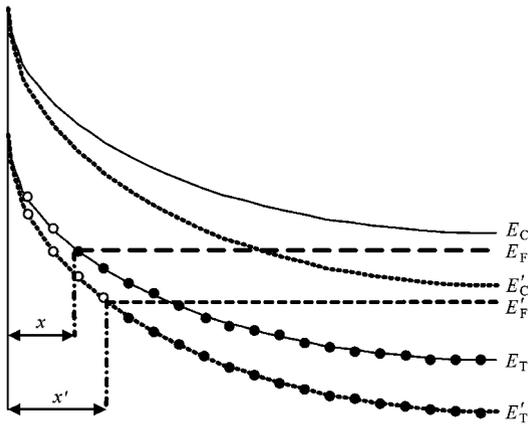


图3 外电场对耗尽层电子结构的调制<sup>[17]</sup>

在外施交流电场的作用下,德拜松弛极化等效电导  $g_r$  可表示为

$$\frac{g_r}{\omega} = \epsilon_0 \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

式中,  $g_r$  为松弛极化等效电导;  $\omega$  为交流电场角频率;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $\epsilon_{rs}, \epsilon_{r\infty}$  分别为静态介电常数和光频介电常数.  $\tau$  为松弛时间,其值为  $\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)$ ,  $u$  为活化能,  $T$  为绝对温度.

当  $\omega\tau = 1$  时,  $g_r/\omega$  达到峰值,有

$$\left(\frac{g_r}{\omega}\right)_m = \epsilon_0 \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})}{2}. \quad (3)$$

同样的,在外施交流电场的作用下,电子松弛过程等效电导  $g_T$  可表示为<sup>[18]</sup>

$$\frac{g_T}{\omega} = \frac{\omega e_n^{-1}}{1 + (e_n^{-1})^2} \frac{N_T A}{n} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r e N_d}{2\phi_0}\right)^{1/2}, \quad (4)$$

当  $\omega e_n^{-1} = 1$  时,  $g_T/\omega$  达到峰值

$$\left(\frac{g_T}{\omega}\right)_m = \frac{N_T A}{2n} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r e N_d}{2\phi_0}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

式中,  $e_n$  为电子发射率,其值为  $e_n = e_{n0} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)$ ,  $e_{n0}$  为常数,  $u$  为活化能,  $T$  为绝对温度,  $N_T$  为陷阱浓度,  $n$  为 ZnO 晶粒的电子浓度,  $A$  为试样电极面积,  $\phi_0$  为零偏时的势垒高度.

比较(2)和(3)式与(4)和(5)式可知,只要令  $e_n^{-1} = \tau$ , 则松弛极化和电子松弛过程在介电谱上完全等效,且有

$$\frac{N_T A}{n} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r e N_d}{2\phi_0}\right)^{1/2} = \epsilon_0 (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}), \quad (6)$$

这样就可以通过介电谱的测量研究 ZnO 压敏陶瓷的本征缺陷结构. 由于等效电导达到最大值时  $2\pi f_m \tau_0 \exp\left(\frac{u}{kT}\right) = 1$ , 于是

$$\ln\left(\frac{1}{f_m}\right) = \ln(2\pi\tau_0) + \frac{u}{kT}, \quad (7)$$

式中,  $f_m$  为等效电导达到最大值时对应的频率. 根据(7)式就可以计算松弛过程对应的活化能  $u$ .

### 3.3. ZnO 压敏陶瓷 10<sup>5</sup> Hz 特征损耗峰的机理

图4给出了B试样在不同温度下的介电频谱,其活化能为 0.33 eV. Vehse 等<sup>[19]</sup>发现 ZnO 晶体中因氧空位对电子的俘获和发射产生了 410 nm 波长光的吸收带,该电子松弛过程的活化能为 0.35 eV 左右. B 试样活化能为 0.33 eV, 与氧空位形成的电子松弛过程的活化能很接近,因此可以认为 B 试样中的 10<sup>5</sup> Hz 特征峰是耗尽层中氧空位的电子松弛过程所形成的.

图5给出了C试样在不同温度下的介电频谱,发现室温下 10<sup>5</sup> Hz 处的特征峰在低温下分裂成两个峰,依据峰值对应频率的高低将这两个峰分别记为  $\alpha_L$  峰和  $\alpha_H$  峰.  $\alpha_L$  峰对应的活化能为 0.36 eV, 与氧空位电子松弛过程的活化能一致.  $\alpha_H$  峰的活化能为 0.26 eV, 与一价锌填隙电离成二价锌填隙的电离能 0.22 eV 较接近,因此可以认为  $\alpha_H$  峰是锌填隙电子

松弛过程所引起的. 这说明在多元体系 ZnO 压敏陶瓷中 ZnO 晶体同时存在锌填隙和氧空位. 尽管配方、工艺的改变将引起锌填隙和氧空位相对浓度的

变化, 但室温下锌填隙和氧空位所形成的损耗峰均出现在  $10^5$  Hz 处, 所以特征峰对应的频率与配方和工艺的关系就显得不明显.

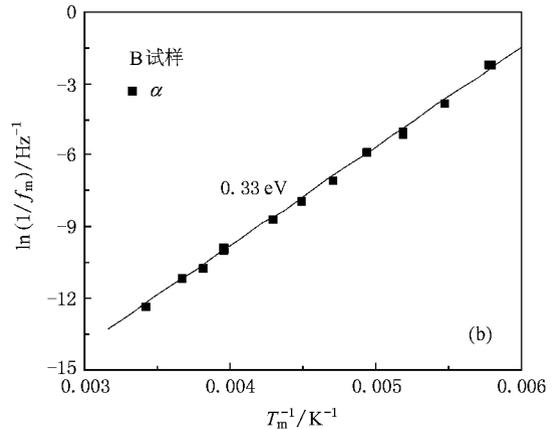
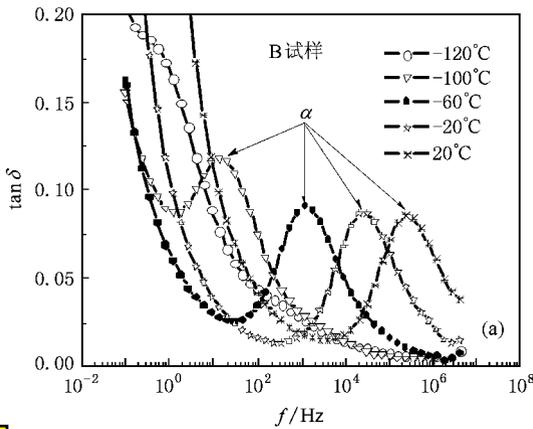


图 4 B 试样在不同温度下的介电频谱(a)及陷阱能级(b)

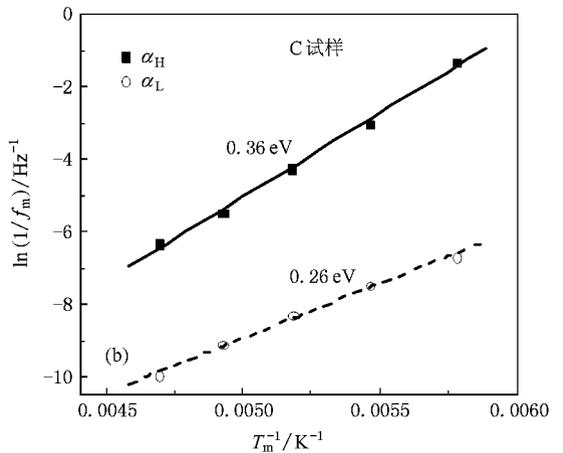
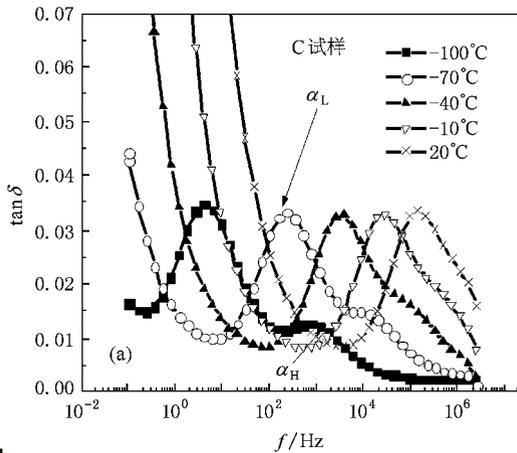


图 5 C 试样在不同温度下的介电频谱(a)及陷阱能级(b)

### 3.4. 热处理对 ZnO 压敏陶瓷 $10^5$ Hz 特征损耗峰的影响

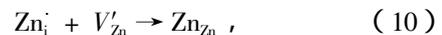
不同气氛下热处理对 B 试样和 C 试样介电谱的影响如图 6 所示. 无论是氧气气氛热处理还是氮气气氛热处理, 热处理后锌填隙  $Zn_i$  的损耗峰都明显下降, 即耗尽层中锌填隙  $Zn_i$  的浓度主要决定于热处理温度, 与热处理气氛关系不大. 氧气气氛热处理后  $V_o$  的损耗峰明显低于氮气气氛热处理后的损耗峰, 即耗尽层中氧空位  $V_o$  的浓度主要决定于氧气气氛.

氧气气氛对缺陷反应的影响主要表现为



当在氧化气氛下进行热处理时, 氧化过程首先发生在扩散速度较快的晶界, 原子氧在晶界处被还原成带负电的氧  $O'$ . 由于晶界处存在大量的  $V_o$ , 带负电的氧  $O'$  与带正电的氧空位  $V_o$  中和, 形成晶格氧  $O_o$ , 于是耗尽层中的  $V_o$  逐渐下降. 反之如果在还原气氛下进行热处理, 靠近晶界的耗尽层中的  $V_o$  浓度将会增大.

温度对缺陷反应的影响主要表现为



即当温度足够高以后, “冻结”于耗尽层的  $Zn_i$  被“解

冻”,从  $Zn_i$  浓度较高的耗尽层向晶界扩散,并占据  $V_{Zn}^{\cdot}$  的位置,形成  $Zn_{Zn}$ . 因此,热处理后耗尽层中亚稳

态  $Zn_i$  逐渐减少,从而改善了 ZnO 压敏陶瓷的老化性能.

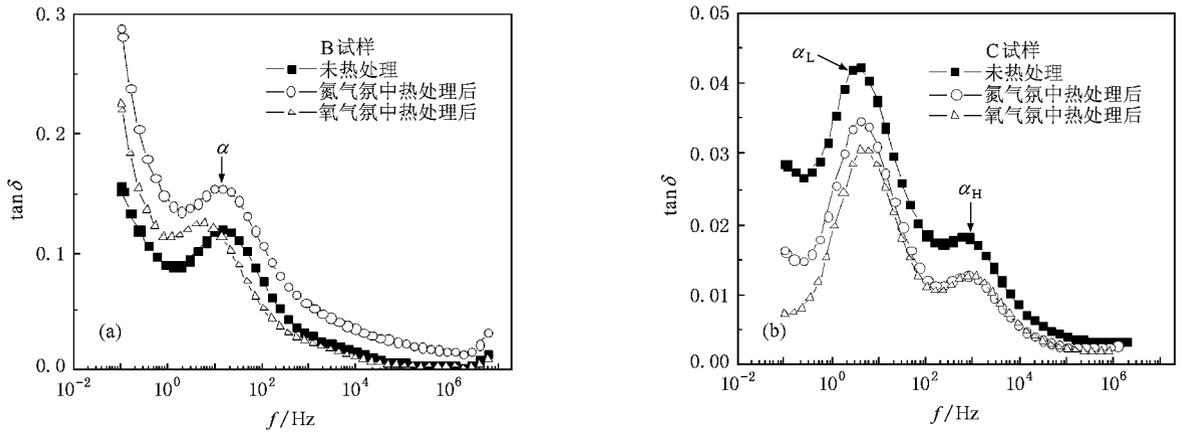


图 6 不同气氛热处理对试样介电频谱的影响 ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) (a) B 试样 (b) C 试样

## 4. 结 论

ZnO 压敏陶瓷耗尽层中的电子松弛过程在介电谱上完全等效于德拜松弛极化. ZnO 压敏陶瓷室温下  $10^5$  Hz 处的特征损耗峰在低温下分裂为两个特征

峰,它们起源于耗尽层中的本征缺陷(锌填隙或/和氧空位)的电子松弛过程. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系陶瓷 ZnO 晶粒中的本征缺陷以氧空位为主, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 六元系压敏陶瓷 ZnO 晶粒中同时存在氧空位和锌填隙两种本征缺陷. 氧空位对热处理气氛更敏感,而锌填隙对热处理温度更敏感.

- [ 1 ] Gupta T K 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1817
- [ 2 ] Eda K 1989 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **5** 28
- [ 3 ] Clark D R 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
- [ 4 ] 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 ]
- [ 5 ] Matsuoka M 1971 *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** 736
- [ 6 ] Clarke D R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2407
- [ 7 ] Domingos H S, Carlsson J M, Bristowe P D et al 2002 *J. Phys. : Condens. Mater.* **14** 12717
- [ 8 ] Harbeke G 1985 *Polycrystalline semiconductors physical properties and applications* ( New York Springer-verlag :The American Ceramics Society ) p228
- [ 9 ] Gupta T K, Carlson W G 1985 *J. Mater. Sci.* **20** 3487
- [ 10 ] Eda K, Iga A, Matsuoka M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2678
- [ 11 ] Philipp H R, Levinson L M 1983 *Additives and interfaces in electronic ceramics* ( Columbus, Ohio :The American Ceramic Society ) p1983
- [ 12 ] Lee I R, Chiang Y M, Ceder G 1997 *Acta Mater* **45** 1247
- [ 13 ] Stucki F, Greuter F 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 446
- [ 14 ] Levinson L M, Philipp H R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 1117
- [ 15 ] Li S T 1986 *Ph. M. Thesis* ( Xi'an :Xi'an Jiaotong University ) ( in Chinese ) [ 李盛涛 1986 硕士学位论文( 西安 :西安交通大学 ) ]
- [ 16 ] Fujitsu S, Toyoda H, Koumoto K et al 1988 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** 1979
- [ 17 ] Kimerling L C 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 1839
- [ 18 ] Vincent G, Bois D, Pinard P 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 6173
- [ 19 ] Vehse W E, Sibley W A, Keller F J et al 1968 *Phys. Rev.* **167** 828

# Study of intrinsic defects in ZnO varistor ceramics by dielectric spectroscopy<sup>\*</sup>

Li Sheng-Tao<sup>1)†</sup> Cheng Peng-Fei<sup>2)</sup> Zhao-Lei<sup>1)</sup> Li Jian-Ying<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

<sup>2)</sup> *School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China*

(Received 8 October 2007 ; revised manuscript received 9 July 2008)

## Abstract

In this paper defect structure was investigated by dielectric response of pure ZnO ceramics, binary and multi-element ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistor ceramics with the help of broad band dielectric spectroscopy. It is found that no loss peak appears at room temperature in pure ZnO ceramics, while there is one and two loss peaks in the binary and multi-element ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistor ceramics, respectively. According to relaxation polarization theory and electronic relaxation theory, it is obtained that electronic relaxation process is equivalent to relaxation polarization in dielectric spectroscopy and the characteristic peak near 10<sup>5</sup> Hz at room temperature arises from relaxation process of electrons trapped by oxygen vacancies and zinc interstitials. Based on the difference in the dependence of the two loss peaks on the temperature and the atmosphere of heat treatment, aging mechanism is explained as the desorption of oxygen.

**Keywords :** ZnO varistor ceramics, intrinsic defects, dielectric spectroscopy, heat treatment

**PACC :** 7330, 7740, 7340T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Outstanding Young Investigator Grant of China (Grant No. 50625721), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 0477023) and Young-middle age Fundamental Research Innovation Fund by State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment.

<sup>†</sup> E-mail: slt@mail.xjtu.edu.cn