

ZnO 压敏陶瓷冲击老化的电子陷阱过程研究*

尹桂来¹⁾ 李建英^{1)†} 尧 广¹⁾ 成鹏飞²⁾ 李盛涛¹⁾

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)

(2009 年 9 月 11 日收到;2009 年 10 月 13 日收到修改稿)

使用 8/20 μs 脉冲电流发生器对普通商用 ZnO 陶瓷压敏电阻片进行了最多 5000 次的冲击试验. 测量了冲击前后试样的电气性能和介电特性, 分析了冲击后小电流区的 $U-I$ 特性和损耗角正切值 $\tan\delta$ 随脉冲大电流的不断作用而发生的变化. 实验发现压敏电压 $U_{1\text{mA}}$ 随冲击次数的增加经历增大—稳定—减小三个过程. 认为正反偏 Schottky 势垒的中性费米能级的变化是影响样品小电流区的最根本原因. 本文提出用试样的非线性系数 α 作为老化特征参数比传统的 $U_{1\text{mA}}$ 能更好地表征其老化程度; 发现在 -100°C 时, 冲击 600 次后介电频谱中在 10^5Hz 附近出现新的损耗峰, 该损耗峰的活化能随冲击次数的增大而降低, 最后趋于稳定, 认为该冲击老化过程中出现的新峰是由晶界中的陷阱俘获和发射注入的电子所引起.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 非线性系数, 冲击老化, 压敏电压

PACC: 5225M, 7220

1. 引 言

ZnO 压敏陶瓷是以 ZnO 为主要原料, 同时掺杂 Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , Co_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 等添加剂烧结而成、具有电流-电压非线性特性的材料, 广泛用于避雷器和电子设备的过电压保护. 耐受大电流冲击老化的特性是衡量其稳定性与可靠性的重要因素之一, 因此, 研究脉冲大电流作用下 ZnO 压敏陶瓷的老化规律, 探讨其老化机理具有特殊重要的意义. 文献[1—6]对 ZnO 压敏陶瓷的大电流脉冲老化性能进行大量的研究并提出了如电子陷阱, 偶极子取向, 离子迁移和大电流注入等许多模型来解释其中的实验现象, 作者用压敏电压 $U_{1\text{mA}}$ 和泄漏电流作为衡量 ZnO 压敏陶瓷受冲击老化后的特征参数, 发现 $U_{1\text{mA}}$ 随冲击次数增加而减小, 泄漏电流则相反. 上述文献中所用的样品为实验室制备而得, 受制备条件的影响样品微观结构不均匀性较大, 使其耐受冲击的能力与商用产品有较大差距, 不能准确全面地反映出 ZnO 压敏陶瓷的老化规律及其机理. 针对于此, 本文采用商用 ZnO 压敏陶瓷试样, 在 0—5000 次的冲击范围内发现试样的 $U_{1\text{mA}}$ 经历迅速增大—

趋于饱和—急剧下降三个老化过程, 这与前面的文献所观察到的实验现象迥然不同, 因此在不同的老化阶段其老化机理也必定不同. 作者试图用 $U_{0.1\text{mA}}$, $U_{1\text{mA}}$ 和非线性系数 α 作为参数来表示其老化程度, 提出用非线性系数 α 比 $U_{1\text{mA}}$ 在表征老化程度时更能清晰展示试样的老化过程, 着重研究了冲击老化对样品的小电流区性能的影响, 引入了大电流注入的 Schottky 势垒模型^[3,4]并借助于介电谱测量手段从理论上对其老化机理进行探讨. 本文对不同体系 ZnO 压敏陶瓷介质的老化研究有重要的借鉴意义, 也为高梯度氧化锌避雷器阀片老化的研究提供了思路.

2. 实 验

采用普通商用的 ZnO 压敏陶瓷片(配方为 ZnO 97 mol%, Sb_2O_3 1 mol%, Bi_2O_3 , Co_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 各 0.5 mol%), 试样直径为 7.5 mm, 厚度为 2.24 mm, 冲击前测量试样的 $U-I$ 特性和介电性能; 在 ICT3 8/20 μs 冲击电流测试仪作用下, 对试样进行冲击, 冲击电流密度为 1725 A/cm^2 , 冲击电压为 3 kV, 冲击时间间隔 $t = 20\text{ s}$. 在不同的冲击次数下

* 国家自然科学基金(批准号:50747047 和 50977071)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号:2009xjtujc06)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn

分别测量试样的 $U-I$ 特性曲线, 计算试样的非线性系数值^[2]: $\alpha = \log(I_1/I_2)/\log(U_1/U_2)$ (其中 I_1 和 I_2 分别为 1 mA 和 0.1 mA; U_1 和 U_2 分别为 $U_{1\text{ mA}}$ 和 $U_{0.1\text{ mA}}$), 然后使用德国宽频介电谱测试系统 (Novocontrol) 测量试样在温度为 $-120\sim 40^\circ\text{C}$, 频率为 $0.1\sim 10^6$ Hz 范围内试样的介电性能. 为研究冲击对试样内部微观结构的影响, 采用 Jsm-6390A 型的扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察.

3. 实验结果

3.1. 冲击老化过程中试样电气性能的变化

图 1 为样品的 $U_{0.1\text{ mA}}$, $U_{1\text{ mA}}$ 和 α 随冲击次数的变化关系曲线. 从图中可以很明显地看出, 随着冲击次数的增加, 试样经历三个不同的老化过程即: 1) 初始老化区: 冲击前 200 次, 这个区域中 $U_{0.1\text{ mA}}$ 和 $U_{1\text{ mA}}$ 分别从约 480 V, 510 V 迅速增大到 510 V 与 540 V; α 在 46—50 之间, 基本不变, 这个过程认为是试样的初始老化阶段. 2) 老化中期区: 冲击次数在 200—4500 次, $U_{0.1\text{ mA}}$ 缓慢降低, 从 510 V 逐渐下降为 470 V; $U_{1\text{ mA}}$ 变化不明显, 增量很小, 趋于饱和; α 从 46 迅速降至约为 16, 样品的非线性特性迅速减弱, 可以认为此阶段试样已经有了明显的老化迹象. 3) 老化后期区: 冲击次数在 4500 以后, $U_{0.1\text{ mA}}$, $U_{1\text{ mA}}$ 和 α 均迅速下降, 样品近呈线性, 压敏特性失效.

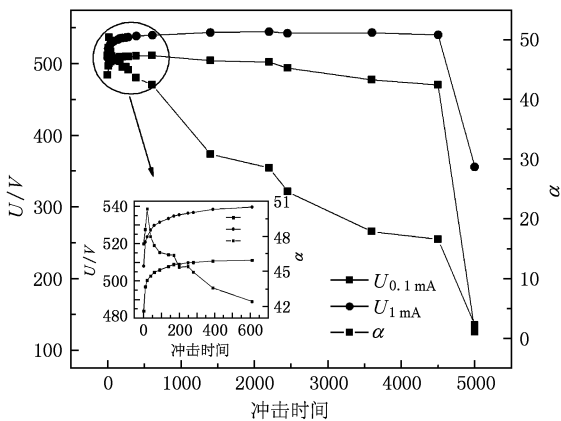


图 1 不同冲击次数下 U 和 α 的变化情况 (插图为局部放大图)

图 2 为样品冲击前后小电流区的 $U-I$ 曲线. 由图 2 可以很明显地看出, 冲击次数为 50 次时, 即处于初始老化区时, 其小电流区伏安特性曲线与原始

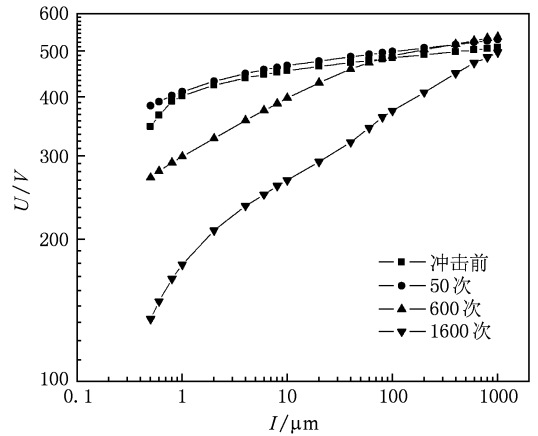


图 2 为样品冲击前后小电流区的 $U-I$ 曲线

曲线基本重合; 当试样处于中期老化区时, 随冲击次数的增大, 小电流伏安特性曲线与原始曲线偏差越明显, 其小电流区的伏安性能变差. 对比图 1 与图 2 可以看出, 样品从初始老化区向中期老化区过渡时, 样品非线性系数的改变主要受控于 $U_{0.1\text{ mA}}$, 即冲击主要影响样品的小电流区特性.

3.2. 介电性能随冲击次数的变化

图 3 为在 -100°C 时试样在不同冲击次数下损耗值 $\tan\delta$ 随频率 f 的变化图, 从图中可以看出, 在整个测试频率范围内, 出现了明显的三个损耗峰 A, 峰 B 和峰 C. A 和 B 的峰值随着冲击次数的增加先减小后增大, 且随着老化的进行不断变宽变扁; 当冲击次数大于 600 次, 损耗曲线上出现新峰 C. 峰 C 随着冲击次数的增大而增大. 至样品失效时, 损耗曲线整体上移, 损耗峰变宽变扁, 此时的介电损耗主

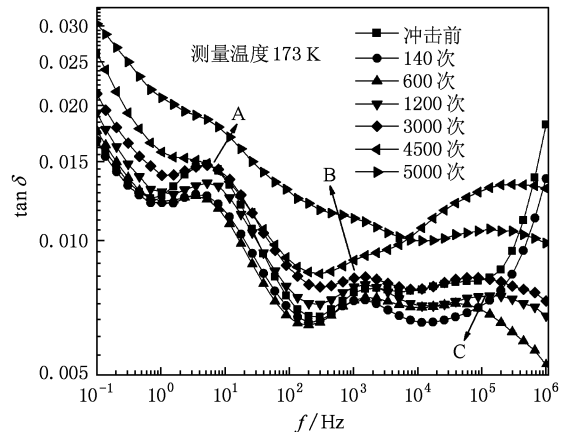


图 3 -100°C 、不同冲击次数下的介电损耗频率的关系

要受控于电导部分.

3.3. 冲击对试样微观结构的影响

图 4 为冲击前后试样内部的 SEM 图. 可以看

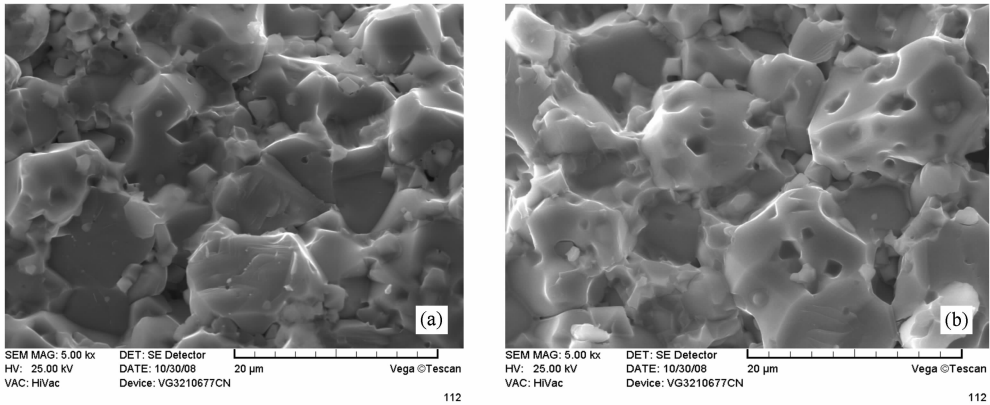


图 4 试样微观结构(放大倍数 5000 ×) (a) 冲击前;(b) 冲击 5000 次后

4. 分析与讨论

氧化锌压敏陶瓷的非线性起源于绝缘的晶界与半导电的晶粒之间的背靠背双 Schottky 势垒,在陶瓷两端加上电压时,正反偏 Schottky 势垒发生不同程度的畸变.在大电流冲击作用下,可以认为正偏 Schottky 势垒处于大注入状态,反偏 Schottky 势垒处于隧穿状态,正偏势垒区与反偏势垒区其费米能级将不在同一能级上,使得两端势垒高度不一样.由于氧化锌陶瓷在小电流区其导电机制为热电子发射,因此势垒的变化将会引起小电流区的 $U-I$ 特性发生明显变化.从图 1 也可以看出, $U_{0.1\text{ mA}}$ 随冲击次数的变化比 $U_{1\text{ mA}}$ 明显,导致非线性系数 α 的迅速下降.因此用 α 作为老化特征参数比 $U_{1\text{ mA}}$ 能更好地表征其老化程度.研究样品冲击前后小电流区的 $U-I$ 特性,能很好地弄清大电流的注入对试样正反偏势垒的影响.

如图 5 所示,根据大电流注入的 Schottky 势垒模型^[3,4],样品冲击前时处于平衡态,其晶粒与晶界的中性费米能级处于同一位置,如图 5(a).当冲击电流作用于 Schottky 势垒,由于正偏 Schottky 势垒处于大注入状态,注入的电子浓度大于或等于界面未占据的表面态浓度 $N_s \cdot \Delta S$ (ΔS 为晶界面积),注入的电子在界面处积累产生一内电场且向晶界深处扩散,在扩散过程中被陷阱俘获.为保持晶界电

出,冲击前试样内部一致性较好,致密度高,晶粒完整饱满;冲击后试样内部出现大量的微孔,致密度低,晶粒与晶界受到严重的破坏,有局部熔融的迹象.

中性,将会在界面价态中产生空穴并使内电场增强.由于内电场的存在,正偏界面的费米能级上升,在界面附近,陷阱浓度相当大,使电子在较短的扩散距离内全部被俘获.在反偏 Schottky 势垒中,由于陷阱的作用,在初始冲击老化阶段,注入的电子还未迁移至右晶界,反偏 Schottky 势垒中的空穴使得耗尽层变窄且费米能级下降,从而使得势垒高度变高,如图 5(b) 所示,在小电流区电子在热激发的作用下越过势垒所需能量增加,从而使得 $U_{0.1\text{ mA}}$ 有所提高.在冲击间隔中,陷阱可以施放部分俘获电荷,正偏 Schottky 势垒晶界的中性费米能级由冲击作用期间的 E_F^{B+} 下降为 E_{F1}^+ ,反偏 Schottky 势垒晶界的中性费米能级上升为 E_{F1}^- ,如图 5(c) 所示.

随着冲击次数的增加,正偏晶界处的陷阱被注满,处于饱和状态,注入的电子向晶界深处扩散,有使整个晶界层中的陷阱被注满的趋势.随着电子向反偏晶界层深处的扩散,反偏势垒中的中性能级 E_F^- 将被不断抬升,但由于内电场的建立将阻止空穴向晶界层深处迁移,因此当 N 次冲击后,有 $E_F^- < E_{F1}^- < E_{FN}^-$, $E_F < E_{F1}^+ < E_{FN}^+$ (如图 5(c)), Schottky 势垒存在一定程度的不对称畸变,从而使得势垒高度下降,电子受热激发越过势垒顶部所需能量下降,引起 $U_{0.1\text{ mA}}$ 与非线性系数 α 随着冲击次数的增加不断下降.

在冲击过程中,由于晶粒与晶界的导热系数相差较大从而导致晶粒与晶界之间存在温度梯度也

是影响试样小电流区的 $U-I$ 特性原因之一. 可以认为 $U_{0.1\text{ mA}}$ 的变化由两部分组成, 即部分性能较差的不良晶界的微热破坏和由 Schottky 势垒大注入电荷引起的蜕变组成. 由于实验样品为商用样品, 其内部均匀性较好, 在老化初期和老化中期前段, 由于样品散热及时, 由不良晶界引起的 $U_{0.1\text{ mA}}$ 变化部分很小, $U_{0.1\text{ mA}}$ 的变化主要由 Schottky 势垒大注入电荷引起样品的小电流区特性的蜕变. 老化中期后段和老化后期, 在持续的冲击作用下, 试样内部产生大量的热而得不到及时的释放, 使得试样内部大量

的晶粒和晶界发生破坏, 这点从 SEM 图中得到证实, 此时试样的电性能主要受控于晶粒与晶界的热破坏, 样品压敏特性消失, 甚至一些导热系数较差的晶界首先由热平衡态转入非热平衡状态, 使得样品局部温度急升从而导致样品穿孔或炸裂. 温度梯度的存在也会引起填隙 Z_{ni}^{\cdot} 在冲击间隔期间发生迁移, 大量实验^[1,2] 已观察到 Z_{ni}^{\cdot} 的迁移, Z_{ni}^{\cdot} 的迁移将造成界面态密度的变化, 但由于 Z_{ni}^{\cdot} 迁移的浓度远小于电子的注入量, 其对 Schottky 势垒的影响可以忽略.

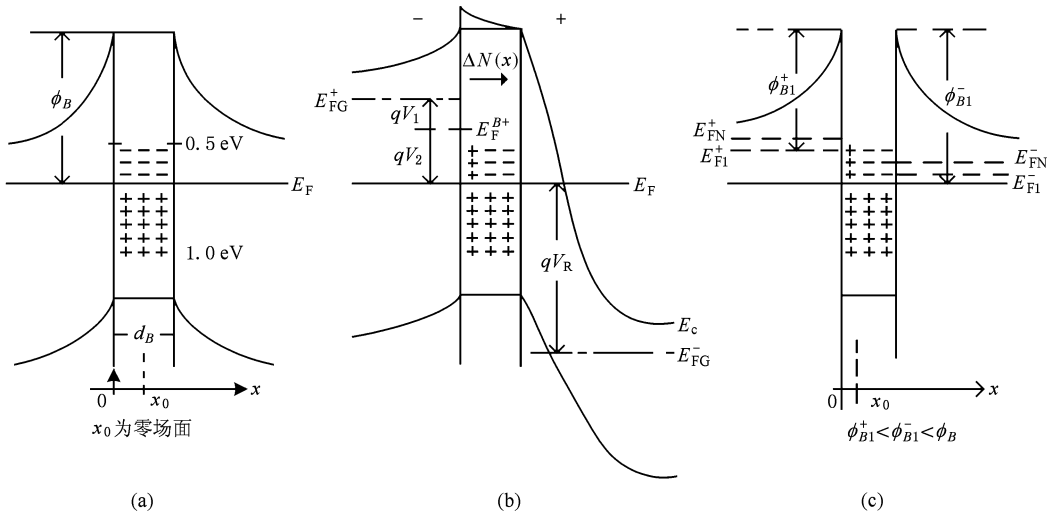


图 5 大电流注入的 Schottky 势垒模型^[3] (a) 平衡态; (b) 冲击瞬间; (c) 冲击间隔

电子的大量注入引起 Schottky 势垒的畸变, 在伏安特性上表现为其对小电流特性的影响, 在介电性能上影响样品的损耗、介电常数、电导率等参数. 在样品两端加上一很小的正弦交流电压则能反映其介电性能上微观参数的变化. 介电谱测量正是基于这样的原理, 是一种很有效的分析手段. 通过介电谱测量发现, 各损耗峰所对应的频率 f_p 随温度的升高服从 Arrhenius 关系

$$f_p(T) = f_0 e^{-E_{fp}/kT}, \quad (1)$$

其中 E_{fp} 为活化能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, f_0 为一常数.

图 6 可以看出, 未冲击时 A, B 峰的活化能分别为 0.36 eV 和 0.24 eV, 在脉冲电流作用 140, 600, 1200, 3000, 4500 和 5000 次后, 其活化能的大小基本不变, 因此可以认为 A, B 峰为其本征缺陷. 大量文献报道^[7-13], V_{\cdot} 的电离能为 0.36 eV, Zn_i^{\cdot} 的电离能为 0.24 eV, 所以认为 A 峰主要由 V_{\cdot} 对电子的俘获和发射所引起的, B 峰对应于 Zn_i^{\cdot} 所引起的

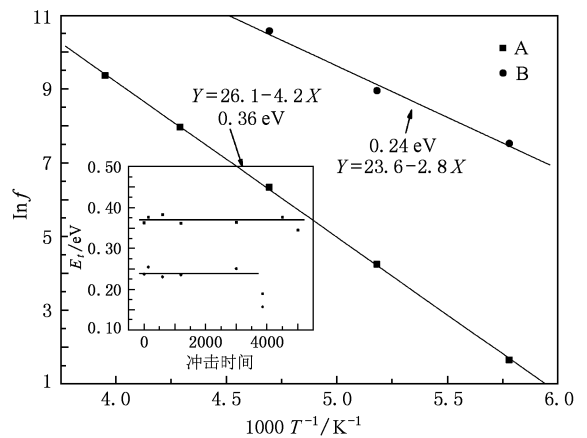


图 6 A, B 损耗峰活化能计算 (插图为 A, B 峰活化能随冲击次数的变化)

电子松弛过程. 图 7 所示峰 C 的活化能在冲击次数为 600 次时, 约为 0.23 eV, 随着冲击次数的增大, 活化能迅速减小; 当冲击次数达到 1200 次后其活化能大小基本稳定, 约为 0.13—0.15 eV. 峰 C 活化能

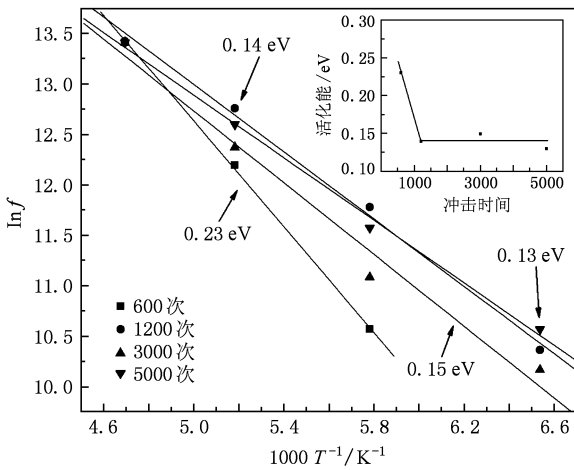


图7 C 损耗峰活化能随冲击次数的变化关系(插图为 C 峰活化能随冲击次数的变化)

大小的变化说明峰 C 是由陷阱对注入电荷的俘获和发射所引起,注入的电荷首先被深能级陷阱捕获,逐步把陷阱能级充满,这从而也证明了大电流注入模型的正确性.更浅的能级可能由于受到实验条件和实验设备的限制而没能探测到.

5. 结 论

发现商用微米氧化锌陶瓷的大电流脉冲老化分为三个阶段,压敏电压 $U_{1\text{ mA}}$ 随冲击次数的增加经历增大—稳定—减小;通过对 $U_{0.1\text{ mA}}$ 随冲击次数的变化关系分析得出,初始冲击对试样的内部结构影响严重.在老化初期和老化中期前段,大量电子的注入引起正反偏势垒中性费米能级的改变是引起小电流区伏安特性改变的根本原因;老化中期后段和老化后期,晶粒和晶界的热破坏是影响试样电性能的主要因素.提出用非线性系数 α 能更好地反映其老化过程.发现在 -100°C 时的介电频谱中存在三个损耗峰.未冲击老化的试样只有峰 A 和峰 B,分别对应于 ZnO 压敏陶瓷氧空位和锌填隙的本征缺陷,其活化能不随冲击次数而发生变化;冲击次数大于 600 次时在 10^5 Hz 附近产生峰 C,该损耗峰的活化能随冲击次数的增大而降低,最后趋于稳定.认为此峰是由陷阱对注入电子的俘获与发射所引起,为大电流注入的 Schottky 势垒模型提供了新证据.

[1] Mclendenheuer W, Bather K H 1981 *Phys. Status. Solidi A* **67** 533
 [2] Li F F, Wang S L, Xu Y C 1993 *Proceedings of the CSEE* **3** 25 (in Chinese) [李慧峰、王士良、许毓春 1993 中国电机工程学报(增刊) **3** 25]
 [3] Zhang M R 1991 *Ph. D. Thesis* (Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [张美容 1991 博士学位论文(西安交通大学)]
 [4] Zhang M R, Liu F Y, Liu Z Y 1991 *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* July 8–12 Tokyo, Japan
 [5] Eda K, Iga A, Matsuoka M 1979 *Jpn. J. Appl. Phys* **18** 997
 [6] Gupta T K, Carlson W G, Hower P L 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4104

[7] Cheng P F 2007 *Ph. D. Thesis* (Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [成鹏飞 2007 学位论文(西安交通大学)]
 [8] Locker D R, Meese J M 1972 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19** 237
 [9] Jensen G H 1974 *Phys. Stat. Sol. B* **64** K51
 [10] Li S T, Yang Y, Zhang L, Cheng P F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2543 (in Chinese) [李盛涛、杨雁、张乐、成鹏飞 2009 物理学报 **58** 2547]
 [11] 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]
 [12] Cheng P F, Li S T, Alim M A 2007 *Phys. Stat. Sol. A* **204** 887
 [13] Cheng P F, Li S T, Zhang L, Li J Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012902

Research on electronic process of impulse degradation of ZnO-based ceramics *

Yin Gui-Lai¹⁾ Li Jian-Ying^{1)†} Yao Guang¹⁾ Cheng Peng-Fei²⁾ Li Sheng-Tao¹⁾

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

2) (School Physics of Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(Received 11 September 2009; revised manuscript received 13 October 2009)

Abstract

The electrical and dielectric properties of a commercial ZnO-based varistor ceramics were measured in the process of 8/20 μs impulse current degradation up to 5000 times of impulses. The characteristics of $U - I$ in the region of low current and the loss tangent were mainly investigated. It was found that the varistor voltage $U_{1\text{mA}}$ will first increase rapidly with impulse times increasing, and then remain stable and finally decrease sharply. Furthermore, a new loss peak emerges at -100°C in the dielectric spectra after 600 times of impulse degradation, which suggests a new trapping behavior introduced in the degradation process. Activation energy of the new peak first decreases, then becomes independent on impulse times. It was also found that the non-linear coefficient was more sensitive to the degradation process than varistor voltage $U_{1\text{mA}}$. These phenomena have not been reported before, which revealed that the variation of the neutral Fermi level between positive bias Schottky barrier region and reverse bias Schottky barrier region is the origin which leads to the degradation of electrical properties.

Keywords: ZnO varistor ceramics, non-linear coefficient, implused degradation, varistor voltage

PACC: 5225M, 7220

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50747047, 50977071) and the Foundation Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2009xjtujc06).

† Corresponding author. E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn