

ZnO 压敏陶瓷缺陷结构表征及冲击老化机理研究*

赵学童 李建英[†] 李欢 李盛涛

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2011 年 11 月 30 日收到; 2011 年 12 月 31 日收到修改稿)

对多元 ZnO 压敏陶瓷电阻片进行了多达 14000 次的大电流冲击老化试验, 通过显微结构、电气性能及介电特性的测量对其缺陷结构进行了表征, 并研究了缺陷结构与大电流冲击老化之间的关系. 试验表明多次大电流冲击老化导致试样的电气性能明显下降, 发现 ZnO 压敏陶瓷的几何效应不仅受控于晶粒还与晶界密切相关. 另外, 通过介电谱分析观察到 ZnO 压敏陶瓷存在四种缺陷弛豫过程, 低温 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的两个缺陷弛豫峰激活能约为 0.24 eV 和 0.35 eV , 认为它们分别对应着本征的锌填隙缺陷 $L(\text{Zn}_i^{\cdot})$ 和氧空位缺陷 $L(\text{V}_\text{O})$ 并且不受冲击老化的影响. 高温 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上两个弛豫峰的活化能约为 0.71 eV 和 0.84 eV , 认为它们分别对应着非本征的晶间相电子陷阱 $L(\text{ingr})$ 和晶界处界面态陷阱 $L(\text{gb})$. 发现大电流冲击后, 仅界面态陷阱激活能从 0.84 eV 降低到 0.76 eV , 认为界面态陷阱主要控制着 ZnO 压敏陶瓷的电气性能和稳定性.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 缺陷结构, 冲击老化, 压敏电压

PACS: 31.15.es, 72.20.-I, 73.40.Ty, 84.32.Ff

1 引言

ZnO 压敏陶瓷是一种多晶半导体器件, 它逐渐发展成为电力系统用避雷器、电子线路用压敏电阻器和片式 ZnO 压敏电阻器、防雷用浪涌抑制器等电力设备和电子元器件的核心材料^[1-3]. ZnO 压敏陶瓷是一种 n 型半导体, 通常认为在烧结过程中, 有两种缺陷结构形成, 即由于 Zn 和 O 的非化学计量比导致的本征缺陷和掺杂作用形成的非本征缺陷^[4-6]. 在室温下, Levinson 等人^[7]通过介电谱在 10^5 Hz 处发现 ZnO 压敏陶瓷的一个典型的缺陷弛豫损耗峰, 该弛豫损耗峰对应的频率位置与压敏陶瓷的具体配方和工艺过程无关, 因而该弛豫损耗峰被称为特征损耗峰. 成鹏飞等^[8,9]等在低温 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发现了 ZnO 压敏陶瓷中存在两种缺陷弛豫峰, 通过计算它们对应的激活能级和热刺激电流实验证实了它们为 ZnO 压敏陶瓷的本征锌填隙和氧空位缺陷. Rohatgi 等^[10]发现 ZnO 压敏陶瓷中

本征的氧空位缺陷与其老化过程密切相关, 而 Lee 等人^[11]通过深能级瞬态谱 (DLTS) 发现 ZnO 压敏陶瓷中存在着三种缺陷弛豫, 并认为氧空位缺陷与其老化没有关系. 目前, 对 ZnO 压敏陶瓷的缺陷结构还没有完全认识, 缺陷结构与老化性能的关系还存在很大的争议. 因此, 研究 ZnO 压敏陶瓷的缺陷结构及其与大电流冲击老化的关系具有重要的意义.

本文在充分研究 ZnO 压敏陶瓷电性能的基础上, 对老化前后 ZnO 压敏陶瓷试样在 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.1\text{—}10^6\text{ Hz}$ 范围内进行介电性能的测量, 发现在高温区还存在着两种缺陷, 认为它们分别对应着 ZnO 压敏陶瓷的非本征的晶间相电子陷阱和界面态电子陷阱. 其中, 晶间相电子陷阱能级不受冲击老化影响, 而界面态陷阱能级随冲击老化下降, 通过交流电导谱进一步验证了界面态陷阱能级主要控制着 ZnO 压敏陶瓷的电气性能和稳定性. 本文对不同体系 ZnO 压敏陶瓷及其他陶瓷介质缺陷结构的研究都有重要的借鉴意义, 也为进一步优

* 国家自然科学基金 (批准号: 50977071, 51177121) 资助的课题.

[†] E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn

化 ZnO 压敏陶瓷的电气性能、研究和控制 ZnO 的缺陷结构具有重要的科学价值和现实意义.

2 实验

采用多元的 ZnO 压敏陶瓷片 (其中添加剂 Sb_2O_3 , Co_2O_3 均为 1 mol%; Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Ni_2O_3 均为 0.5 mol%; SiO_2 1.5 mol%; B_2O_3 0.1 mol%; Al_2O_3 0.005 mol%), 采用传统的陶瓷制作工艺, 在 1150°C 烧结 2 h, 升温速率和降温速率分别为 150°C/h 和 120°C/h , 试样直径为 $\phi = 11.4\text{ mm}$, 厚度为 $d = 1.68\text{ mm}$, 大电流冲击老化前的试样命名为试样 A, 冲击老化后的试样为试样 B. 冲击前后分别测量试样的 E - J (分别对应着试样的电位梯度和电流密度) 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 600 A/cm^2 , 冲击电压为 3 kV, 冲击时间间隔 $t = 20\text{ s}$. 计算试样的非线性系数值^[12]: $\alpha = \log(I_1/I_2)/\log(U_1/U_2)$ (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 $U_{0.1\text{mA}}$), 漏电流为电压在 $0.75 U_{1\text{mA}}$ 时的电流. 然后使用德国宽频介电谱测试系统 (Novo-control) 测量试样在温度为 $-160\text{--}200^\circ\text{C}$, 频率为 $0.1\text{--}10^6\text{ Hz}$ 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 结果与讨论

3.1 冲击老化过程中试样电气性能的变化

图 1 为试样 A, B 在室温下的 J - E 曲线, 表现出了明显的非线性, 表明 ZnO 压敏陶瓷的晶粒晶界结构已经形成. 如下式所示:

$$J = AT^2 \exp[(\beta E^{1/2} - \Phi)/kT] \quad (1)$$

在小电流区域, 其导电机理满足电子穿越晶界势垒的热激发过程^[7]. (1) 式中 A 和 β 分别为常数, Φ 为势垒高度, k 为波尔兹曼常数, T 为测量温度.

大电流冲击老化导致了 ZnO 压敏陶瓷试样的 J - E 曲线在小电流区有明显的变化. 如表 1 所示, 老化导致试样的电位梯度由 275 V/mm 降低到 208 V/mm , 非线性系数由 47 下降到 5, 同时, 试样的漏电流密度有明显的上升, 可以认为多次大电

流冲击后试样已经有了明显的老化, 非线性降到很低, 压敏特性接近失效.

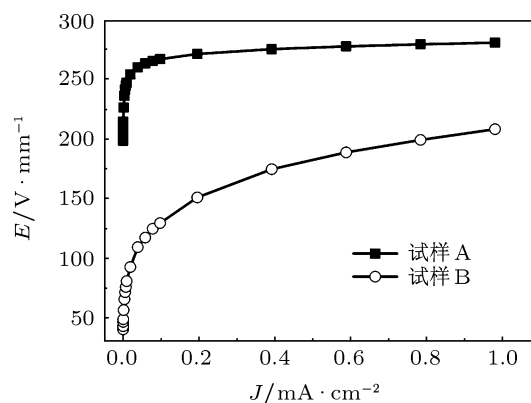


图 1 为试样冲击老化前后小电流区的 E - J 曲线

表 1 试样冲击老化前后的小电流性能参数

试样	$E_{1\text{mA}}/\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$	α	$J/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
A	275	47	0.78
B	208	5	196

3.2 冲击对试样微观结构的影响

图 2 为冲击老化前后试样内部的 SEM 图. 可以看出, 冲击老化前试样内部显微结构一致性较好, 致密度高, 晶粒完整饱满; 冲击后试样晶粒尺寸的大小变化不大, 而晶界处出现大量的孔洞, 致密度下降, 在晶界处还有局部熔融的迹象.

3.3 冲击老化对试样几何效应的影响

当 ZnO 压敏陶瓷的厚度 $d \geq d_s$ 时 (d_s 称为临界厚度), 电位梯度 $E_{1\text{mA}}$ 几乎不随厚度变化; 但是, 当 $d \leq d_s$ 时, 电位梯度随厚度剧烈下降. 这种现象被称为几何效应, 通常认为几何效应主要起源于晶粒尺寸的不均匀性和形状的不规整性^[13]. 由于冲击老化主要作用于试样的晶界, 为了研究冲击老化所造成的晶界变化是否会对几何效应产生影响, 我们将试样分别从两面打磨, 每打磨至一种厚度后, 用超声波清洗, 进行烘干、喷金, 测试其小电流伏安特性, 然后计算电位梯度 $E_{1\text{mA}}$ 的值, 其几何效应的变化如图 3 所示, 试样 A 的临界拐点为 0.36 mm , 试样 B 的临界拐点为 0.60 mm , 冲击老化致使试样的临界拐点增大.

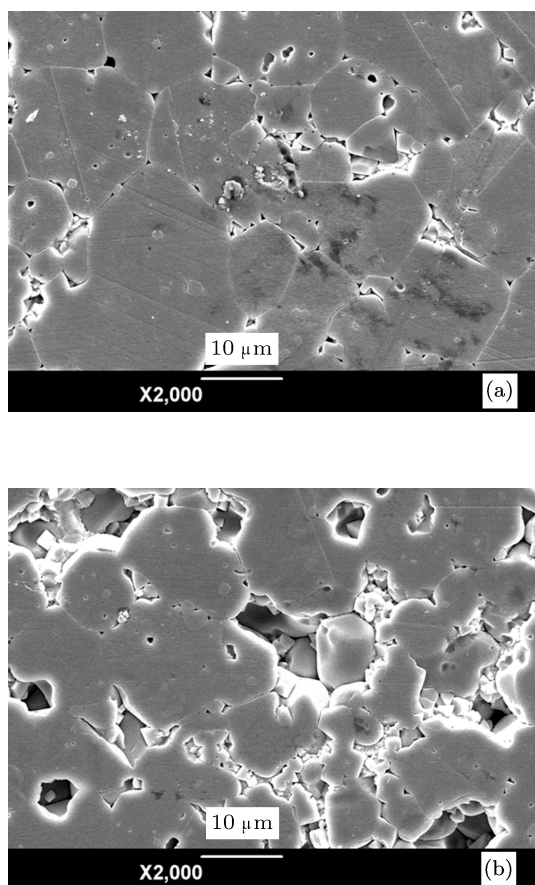


图2 试样微观结构(放大倍数2000×) (a)冲击前;(b)冲击14000次后

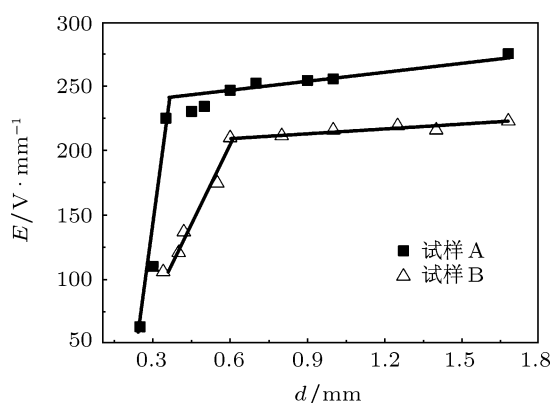


图3 ZnO 试样老化前后 E_{1mA} 几何效应对比

根据图2结果,冲击14000次后ZnO试样的微观形貌变得不均匀,微观结构变得疏松,并且在部分晶界处出现了很多大的孔洞,但晶粒的尺寸大小基本没有发生大的变化.因此认为几何效应不仅与晶粒尺寸有关,还和晶界击穿电压的均匀性有关.

3.4 冲击老化对试样介电损耗的影响

图4(a)和(b)分别为在不同温度下试样A和B的介电损耗值 $\tan\delta$ 随频率 f 的变化图,从图中可以看出,在整个测试范围内,出现了明显的三个损耗峰,即峰1,峰2和峰3.其中,峰1和峰2出现在低温,其激活能为0.24 eV和0.35 eV,分别对应着ZnO压敏陶瓷的本征的锌填隙 $L(\text{Zn}_i^-)$ 和氧空位缺陷 $L(\text{V}_\text{O})$ ^[8,9,14],这在我们以前的研究中已经得到了证实,但是随着温度升高到80℃,激活能为0.70 eV左右的峰3开始出现在图中.众所周知,介电损耗与电导有如下关系^[15]:

$$g = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2)$$

$$\tan\delta = \frac{\gamma + g}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (3)$$

其中, γ 为介质直流电导率, g 为介质弛豫极化等效电导率, τ 为弛豫时间, ω 为角频率, ε_s 介质的静态相对介电常数, ε_∞ 介质的光频相对介电常数, ε_0 真空介电常数, ε_r 为介质相对介电常数.

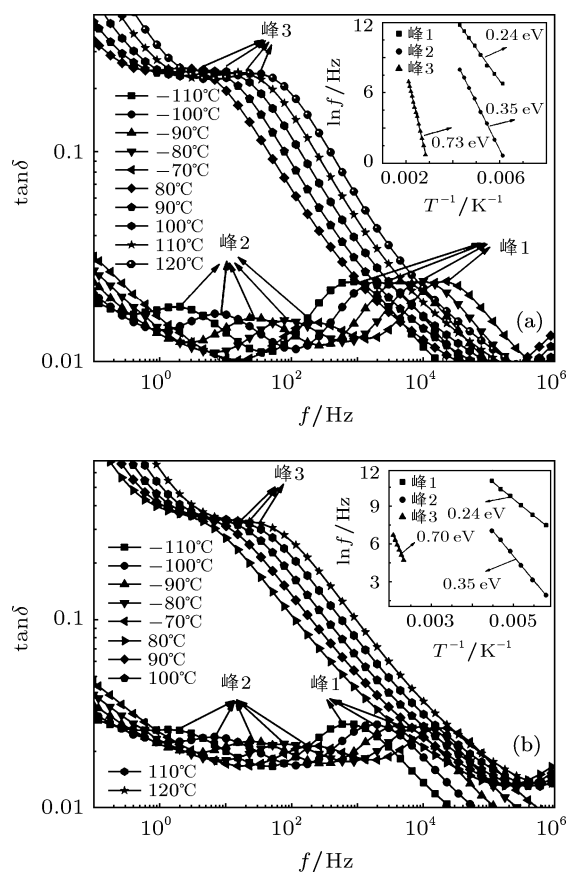


图4 试样在不同温度下的介电损耗谱和激活能 (a)试样A; (b)试样B(其中插图分别为激活能计算)

冲击老化后, 试样的三个损耗峰的峰值曲线整体有所上移, 这表明介电损耗的增大主要有电导引起. 其中高温出现的峰 3 在介电损耗谱中是首次被发现, 这可能是由于以前的试样在制作过程中没有很好的控制高温电导, 电导过大导致该损耗峰被掩盖而观察不到. 也即如 (3) 式所描述, 如果直流电导率 γ 比 g 大很多时, 峰 3 就会被隐藏. 从图 4 插图的激活能计算可以发现, 冲击老化对这三个峰的激活能值大小没有明显的影响.

3.5 冲击老化对试样电模量谱的影响

电模量为复介电常数的倒数, 也常常被用来研究多晶陶瓷介质的弛豫现象, 如下式所示:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') = \varepsilon'/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) + i\varepsilon''/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) = M' + iM'', \quad (4)$$

其中, ε^* 为复介电常数, ε' 和 ε'' 分别为介电常数的实部和虚部. 使用模量来描述介电弛豫特性的优势在于当低频处介电常数和电导率变得很大的时候, 而模量值则会变化达到最小化, 换句话说, 用电模量分析介质的弛豫现象可以忽略可移动电荷对弛豫过程的影响 [16,17].

在模量谱中可以观察到试样 A 和 B 都存在着四个弛豫峰. 低温观察到的两个弛豫峰 1, 峰 2 分别对应激活能约为 0.25 eV 和 0.36 eV, 其结果与损耗谱中所得几乎相同, 认为它们对应 ZnO 压敏陶瓷的本征锌填隙和氧空位缺陷, 这两个本征的缺陷能级不随配方和制作工艺的不同而发生变化, 这一观点目前已得到普遍的认可.

在高温 80 °C 以上模量谱中开始观察到弛豫峰 3, 其激活能约为 0.72 eV 与损耗谱中新观察到的峰 3 相对应. 峰 4 是在更高温度下 (大于 150—200 °C) 观察得到, 其激活能约为 0.84 eV. 高温两个弛豫峰的激活能不是定值, Hong 等 [18] 通过对四元 ZnO 压敏陶瓷进行阻抗谱分析得到这两个峰的激活能级分别为 0.40 eV 和 0.75—0.87 eV, Andres-Verges [19] 研究商用 ZnO 压敏陶瓷发现高温两个峰分别对应的激活能级为 0.54—0.64 eV 和 0.94—1.0 eV. 因此, 高温两个弛豫过程受添加剂和制作工艺的影响较大, 对应着 ZnO 压敏陶瓷非本征的缺陷弛豫. 在 ZnO 压敏陶瓷内部, 共存着 ZnO-ZnO 晶界和 ZnO-Bi₂O₃-ZnO 晶间相 [19], Tao 等人 [20] 认为 ZnO 压敏陶瓷 ZnO-ZnO 晶界能为 ZnO 压敏陶

瓷提供较高的势垒, 而 ZnO-Bi₂O₃-ZnO 晶间相则对 ZnO 压敏陶瓷势垒贡献不大. 因此, 认为 0.84 eV 对应着 ZnO 压敏陶瓷晶界面陷阱的激活能 $L(\text{gb})$, 而 0.72 eV 对应着晶间相处陷阱的激活能 $L(\text{ingr})$.

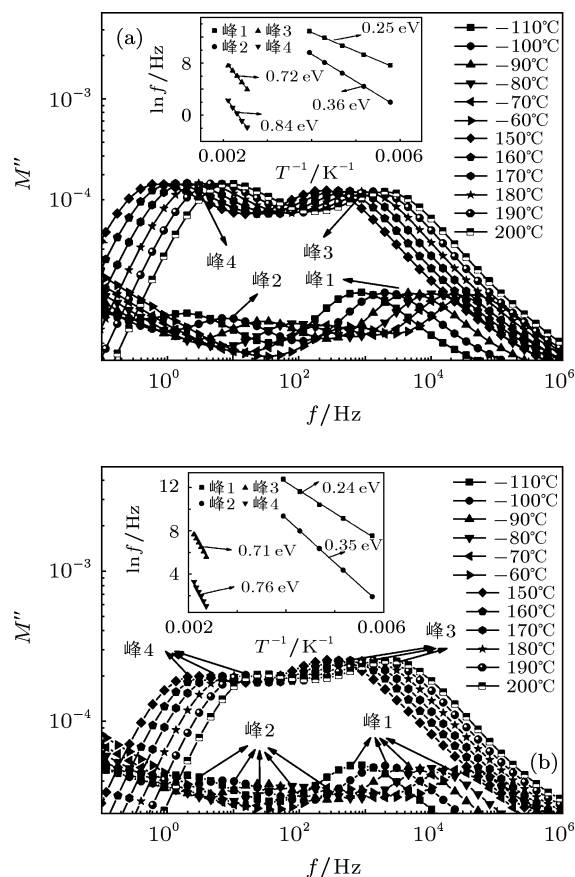


图 5 试样在不同温度下的模量图和激活能 (a) 试样 A; (b) 试样 B (其中插图分别为激活能计算)

对本征弛豫峰 1 和峰 2 而言, 其激活能大小在冲击老化后几乎没有变化, 这表明冲击老化对 ZnO 压敏陶瓷本征缺陷的影响不大. 但对非本征的弛豫峰 3 和峰 4 而言, 只有弛豫峰 4 的激活能从冲击老化前的 0.84 eV, 下降到老化后的 0.76 eV. 这也进一步验证了 Tao 的说法, ZnO-Bi₂O₃-ZnO 晶间相处陷阱对势垒的贡献很小, 其激活能级可能只与添加剂有关, 而 ZnO-ZnO 晶界陷阱主要对试样的势垒和非线性起作用. 这也与我们小电流测试中试样的压敏电压和非线性系数相一致. 晶界面陷阱主要控制着试样的稳定性, 在大电流冲击老化的过程俘获电子承担着吸收能量的作用, 多次冲击后, 部分能级被带负电的电荷占据, 导致陷阱能级畸变 [21], 表现在电模量谱上为陷阱激活能级从 0.84 eV 降到 0.76 eV.

3.6 冲击老化对试样电导率的影响

图 6 所示为不同温度下 ZnO 压敏陶瓷试样的交流电导率与频率的关系曲线, 可以看出, 在频率较高时, 电导与频率存在很强的依赖关系, 随频率的增大而增大. 电导与频率的这种关系可用 Jon-scher 的普适理论 (universal power law, UPL) 来表示, 即 $\sigma' = \sigma_{dc} + B\omega^s$, ($0 < s < 1$), 其中 σ_{dc} 为直流电导, B 为与温度、载流子浓度有关的常数, s 为 0—1 之间的任意数, ω 为角频率 [22]. 然而, 在较

低频率 (≤ 1 Hz) 老化后试样的电导率比老化前高近一个数量级, 并且试样的电导率在此区域近似为一常数, 与频率关系不大, 这种现象称为电导率的类直流特性, 在该频率区域 σ_{dc} 遵守阿伦尼乌斯法则 (Arrhenius law) [16],

$$\sigma_{dc} = \frac{A_{dc}}{T} \exp\left(\frac{U_{dc}}{kT}\right), \quad (5)$$

其中, U_{dc} 为电导激活能, A_{dc} 为温度无关的指前因子, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 图 6(a) 和 (b) 的插图中计算出了试样 A, B 的电导激活能分别为 0.84 eV, 0.77 eV.

电导激活能是衡量材料的导电能力的一个重要参数, 与材料的电导率有直接的关系, 值得注意的是在相同的测试温度 (150—200 °C) 下, 该直流电导激活能的大小与电模量谱中第四个缺陷弛豫峰的激活能 $L(\text{gb})$ 很好的相对应, 因而进一步证实了模量谱中的第四个缺陷弛豫峰与 ZnO 压敏陶瓷的电性能密切相关.

4 结 论

研究了大电流冲击老化对 ZnO 压敏陶瓷的电性能、显微结构和介电性能影响. 冲击老化后, 试样的电性能明显下降, 在试样的晶界处观察到大量的孔洞, 造成了晶界分布的不均匀, 证实了 ZnO 压敏陶瓷的几何效应不仅与晶粒尺寸的分布有关, 同时也受控于晶界的分布. 电模量谱能够更全面的表征 ZnO 压敏陶瓷的缺陷结构, 发现冲击老化只降低了 ZnO 压敏陶瓷非本征的界面态缺陷激活能 $L(\text{gb})$, 而对其他缺陷的激活能没有影响. 直流电导激活能总是对应着 ZnO 压敏陶瓷非本征的界面态缺陷激活能 $L(\text{gb})$, 进一步验证了 ZnO 压敏陶瓷的电性能和稳定性主要受控于非本征的缺陷能级 $L(\text{gb})$.

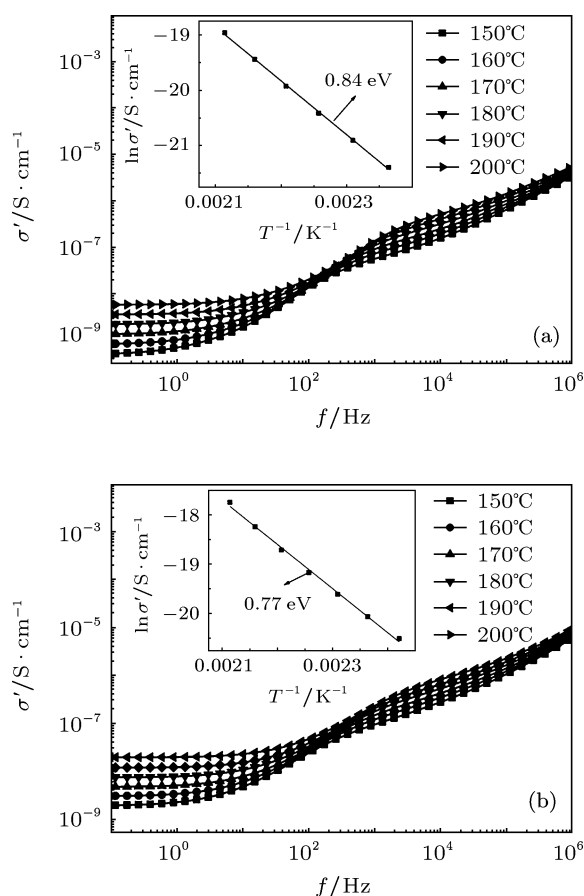


图 6 试样在不同温度下的电导率谱和激活能 (a) 试样 A; (b) 试样 B (其中插图分别为激活能计算)

- [1] Gupta T K, Straub W D 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 6132
- [2] Xu D, Shi L Y, Wu Z H, Zhong Q D, Wu X X 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1789
- [3] Fayat J, Castro M S 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 1585
- [4] Cordaro J F, Shim Y, May J E 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 4186
- [5] Chiou B S, Chung M C 1991 *J. Electron. Mat.* **20** 885
- [6] Greuter F, Blatter G 1990 *Semicond. Sci. Technol.* **5** 111
- [7] Levinson L M, Philipp H R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 1117
- [8] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5721 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2009 物理学报 **58** 5721]
- [9] Cheng P, Li S, Zhang L, Li J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012902
- [10] Rohatgi A, Pang S K, Gupta T K, Straub W D 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 5375
- [11] Lee W I, Young R L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 526
- [12] 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]
- [13] Li S T, Li J Y, Alim M A 2003 *J. Electroceram* **11** 119
- [14] Yin G L, Li J Y, Yao G, Cheng P F, Li S T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6345 (in Chinese) [尹桂来, 李建英, 尧广, 成鹏飞, 李盛涛 2010 物理学报 **59** 6345]
- [15] Chen J D, Liu Z Y, 1982 *Dielectric Physics* (Beijing: Mechanical Industry Press) p151 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1982 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第 151 页]
- [16] Tripathi R, Kumar A, Bharti C, Sinha T P 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 676
- [17] Roling B, Happe A, Funke K, Ingram M D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2160
- [18] Hong Y W, Kim J H 2004 *Ceram. Int.* **30** 1307
- [19] Andres-Verges M, West A R 1997 *J. Electroceram.* **1** 125
- [20] Tao M, Ai B, Dorlante O, Loubiere A 1986 *J. Appl. Phys.* **61** 1562
- [21] Leach C, Vernon-Parry K D, Ali N K 2010 *J. Electroceram.* **25** 188
- [22] Yin G L, Li J Y, Li S T 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4219 (in Chinese) [尹桂来, 李建英, 李盛涛 2009 物理学报 **58** 4219]

Characterization of defects and research on impulse aging in ZnO varistor ceramics*

Zhao Xue-Tong Li Jian-Ying[†] Li Xuan Li Sheng-Tao

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

(Received 30 November 2011; revised manuscript received 31 December 2011)

Abstract

The electrical and dielectric properties and the microstructures of a polynary ZnO-based varistor ceramics with 14000 times impulse current aging test are measured. The relationship between defect structure and impulse current aging is mainly investigated. It is found that the electrical properties decrease rapidly with impulse aging and the dimensional effect of ZnO varistor ceramics is dominated not only by grain but also by grain boundary. Additionally, four defect relaxations are found at different temperatures by using dielectric spectra. Two defect relaxations appearing below -60°C with activation energies about 0.24 eV and 0.35 eV are identified to be intrinsic defects originating from interstitial Zn $L(\text{Zn}_i^{\cdot})$ and vacancy oxygen $L(\text{V}_o^{\cdot})$, which are not affected by impulse current aging. Other two relaxations appearing above 80°C are suggested to be extrinsic defects originating from trap levels $L(\text{ingr})$ at intergranular phase and trap levels $L(\text{gb})$ at grain-boundary interfaces, respectively. Only $L(\text{gb})$ decreases from 0.84 eV to 0.76 eV due to impulse current aging while other trap levels keep unchanged. It is further proposed that $L(\text{gb})$ is responsible mainly for the electrical property and stability of ZnO ceramics.

Keywords: ZnO varistor ceramics, defect structures, impulse degradation, varistor voltage

PACS: 31.15.es, 72.20.-i, 73.40.Ty, 84.32.Ff

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50977071 and 51177121).

[†] E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn