

非线性 ZnO 陶瓷的导电理论 (I)

导电模型理论

南 策 文¹⁾

(华东化工学院无机材料系, 上海)

1985 年 6 月 25 日收到

提 要

基于典型非线性 ZnO 陶瓷 (ZnO 压敏电阻) 的显微形貌, 提出了一个直观、简单、定量描述 ZnO 压敏电阻性能的导电模型。根据此模型, 低偏压下, 电子主要以热电子发射机理通过 SIS 异质结和 SS 均质结 (并联); 在击穿电压以上, SS 均质结是导电活性结, 此时, 反偏向的势垒层由耗尽层变为强反型层, 势垒顶部变薄, 使隧穿电子流随增, 因而产生非线性导电; 高偏压下, 导电是受 ZnO 颗粒的阻值所控制。

一、引 言

非线性 ZnO 陶瓷 (ZnO 压敏电阻) 是六十年代末出现的一种新型无机材料^[1,2]——半导体敏感元件。它具有优异的 $V-I$ 非线性和强的抗电冲击能力, 兼有 Si Zener 二极管和传统 SiC 压敏电阻的特性, 故此它可广泛用于各种电子线路中作稳压和保护装置。

尽管 ZnO 压敏电阻发展较快, 但至今还没有一个较为完善的导电模型, 这一方面是由于 ZnO 颗粒间的显微结构和电结构较复杂, 不易检测得出; 另一方面由于 ZnO 颗粒间的导电过程较复杂, 不易精确模拟。但完善的导电模型对认识材料的性能, 进一步对设计性能更好的材料是很必要的, 它是理论研究的基础。

任何一个好的模型必能解释 ZnO 压敏电阻的各种性能, 如显微结构, $V-I$ 特性, 介电性质, 在外加负荷作用下的 $V-I$ 特性退化现象等。到目前为止, 不少研究者对 ZnO 压敏电阻的导电机构提出了不同的模型, 例如, 空间电荷限制电流模型^[2], Schottky 发射模型^[3-6], 隧穿模型^[7-11]。前面二种模型和简单隧穿模型不能解释高的非线性 $V-I$ 特性, 它们是不适用的^[12]。综合考虑热激发和隧穿两效应而提出的模型^[10], 虽然能解释高的非线性, 但它不能解释组成和显微结构的影响, 不能解释大电流区的 $V-I$ 特性和直流负载作用下产生的 $V-I$ 退化现象。为此, 本文将应用半导体表面物理理论, 从 ZnO 压敏电阻的显微结构图象出发, 利用 ZnO 的几个本征特性, 在前人的模型基础上提出了一个直观、简单、量化的物理模型。

1) 现在地址: 武汉工业大学硅酸盐材料科学与工程系

二、非线性 ZnO 陶瓷的晶界特性

非线性 ZnO 陶瓷是以半导体 ZnO 为主体的多晶陶瓷,对它的显微结构已进行了不少研究,陶瓷中主要存在有三种相¹⁾: (1) ZnO 颗粒主体相(几个 μm — $25\mu\text{m}$); (2) 富 Bi_2O_3

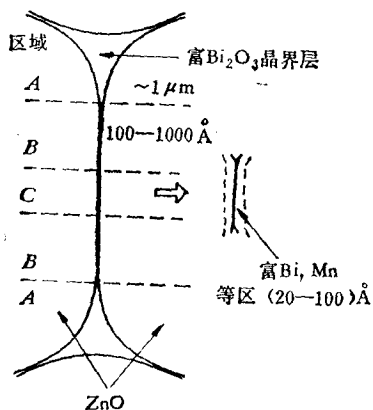


图4 非线性 ZnO 陶瓷中颗粒边界的显微结构剖析

等添加剂晶界相; (3) 分散在颗粒边界上或晶界相中的小粒子晶相——尖晶石颗粒 ($\lesssim 1\mu\text{m}$). 它的显微结构如图1(见图版I)所示. 陶瓷中晶界相的形貌取决于添加剂的种类、数量和制备工艺^[12],通常晶界相的分布是不均匀、不连续的,它大部分是聚积在多颗粒顶角处(如图2—3(见图版I)). 根据这些实验结果¹⁾,我们不妨用图4来形象描述颗粒边界的形貌.

为了弄清 ZnO-ZnO 颗粒间的导电过程,首先就要建立起能带模型. 对于图4所示的颗粒边界形貌试图建立如下形式的能带模型:

- 1) A区 这里有一层厚的晶界相,它是多颗粒顶角部位,在导电过程中,它贡献较小,可不考虑.
- 2) B区 有一层薄的晶界层,它的电阻比颗粒高得多,这就形成了一个 SIS(ZnO 半导体-绝缘晶界层-ZnO 半导体)异质结,能带模型如图5(a)所示.

- 3) C区 此区中不存在晶界层,在 ZnO 颗粒间只存在极薄的一层富 Bi 等偏析层,可把它看作是一个均质结,其能带模型如图5(b)所示.

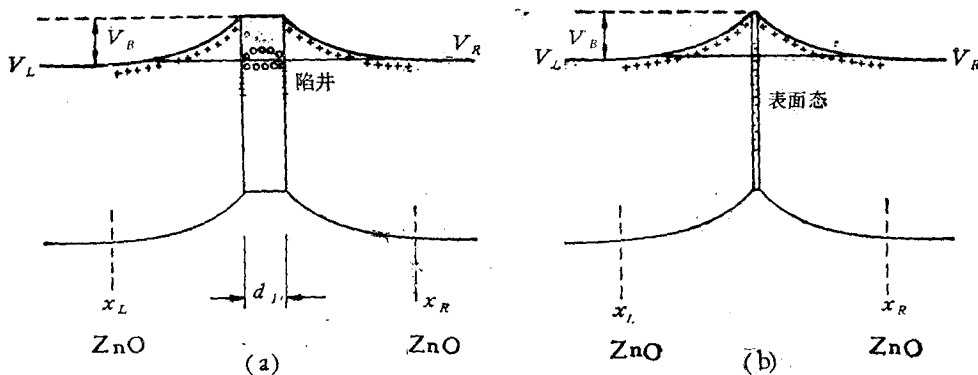


图5 ZnO 颗粒间的 SIS 异质结能带模型(a)和 SS 均质结能带模型(b)

根据以上分析可知,在施加一定偏压下,电流主要从 C 区和 B 区通过,因此总电流可表示为

$$J = bJ^B + cJ^C, \quad (1)$$

1) 南策文,私人通信.

其中, b, c 分别为 B 区, C 区所占边界区的比例; J^B, J^C 分别为通过 B 区, C 区的电流.

三、SS 均质结的导电机理

1. 物理模型的提出

1) 电流表达式 (J^C) 的导出

在平衡条件下(零偏压), 如图 5(b) 所示, 两边能带弯曲程度相同, $V_L = V_R = V_B$, $x_0^R = x_0^L$, 此时, Schottky 势垒参数可用“耗尽近似”得出

$$x_R^0 = x_L^0 = (2\epsilon V_B / e N_D)^{1/2}. \quad (2)$$

空间电荷区总电荷(电离施主)为 $Q_D^0 = 2(2\epsilon e N_D V_B)^{1/2}$, 电中性要求界面电荷

$$Q_{SS}^0 = Q_D^0 = 2(2\epsilon e N_D V_B)^{1/2}, \quad (3)$$

其中 ϵ 为 ZnO 的介电常数, $\epsilon = 10\epsilon_0^{[4]}$; N_D 为 ZnO 中的施主浓度; V_B 为势高(如图 5 所示).

当施加一定偏压, 能带弯曲程度发生变化, 如图 6. 在此偏压 ($V \approx V_R - V_L$) 下, 有一定的电流流过, 图 6 中箭头所示方向是代表电子流方向. 电子流分两步进行输送, 即: (1) 电子从 ZnO 导带到界面 (J_{1L}, J_{1R}); (2) 电子从界面到 ZnO 导带 (J_{2R}, J_{2L}). 假定第二步传导是同界面电荷成正比; 并假定此步传导的势垒近于不变, 等于平衡条件下的势高 V_B , 在有足够的表面态存在条件下, 这个假定是合理的. 界面层极薄, 它对电子是透明的. 从图 6 可见, 在偏压条件下, 量子隧穿效应只对 J_{2R} 有影响, 对其它方向的电流的影响可不考虑. 电子是以“热电子发射”机理进行传输, 所以, 有如下的表示式:

$$\begin{cases} J_{1L} = J_0 \exp(-eV_L/kT), \\ J_{2L} = J_1 Q_{SS} \exp(-eV_B/kT); \end{cases} \quad \begin{cases} J_{1R} = J_0 \exp(-eV_R/kT), \\ J_{2R} = J_1 Q_{SS} \Lambda(V_R) \exp(-eV_B/kT). \end{cases} \quad (4)$$

这里 $J_0 = A^* T^2$, A^* 为有效 Richardson 常数, 对于 ZnO

$$A^* = 4\pi m^* e k^2 / h^3 = 120(m^*/m_e) = 7.2(A/cm^2 \cdot k^2),$$

$m_{ZnO}^* = 0.06m_e^{[10]}$. $\Lambda(V_R)$ 是考虑到量子隧穿效应而引入的修正项, 它可表示为

$$\begin{aligned} \Lambda(V_R) = A \int_{V_R - V_B}^{V_R} \exp\{-e[E - (V_R - V_B)]/kT\} \\ \cdot \exp[-W(E, V_R)] dE. \end{aligned} \quad (5)$$

(5) 式中, A 为归一化积分; 右端第一项为从界面费密能级 ($V_R - V_B$) 热激发到 E 处的电子几率; 第二项是 E 处电子隧穿几率, 它可由 WKB 近似计算出. A 和 $W(E, V_R)$ 分别表示为

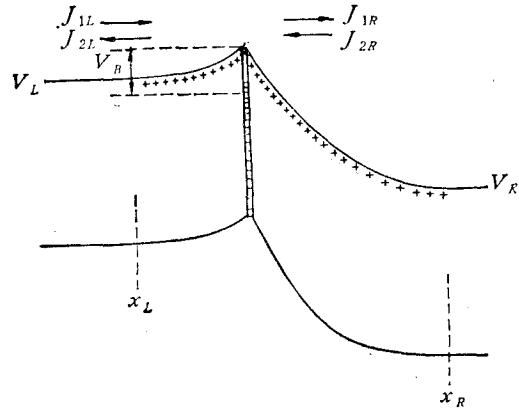


图 6 非平衡条件下 SS 均质结的能带模型

$$A = 1 / \int_0^{1/B} \exp(-eE/kT) \cdot \exp[-W(E, V_B)] dE, \quad (6)$$

$$W(E, V_R) = 2 \int k(x) dx = 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int [U(x) - E]^{1/2} dx. \quad (7)$$

当施加偏压恒定时, 流进等于流出, 即 $J_{1L} - J_{2L} = J_{2R} - J_{1R}$, 因此有

$$J_0 [e^{-eV_L/kT} + e^{-eV_R/kT}] = [1 + \Lambda(V_R)] J_1 Q_{ss} e^{-eV_B/kT}. \quad (8)$$

当 $V = 0$ 时, 可进一步得到

$$J_1 = J_0 Q_{ss}^0. \quad (9)$$

相对界面电荷比为

$$S = Q_{ss}/Q_{ss}^0 = \frac{1}{1 + \Lambda(V_R)} [e^{-e(V_L - V_B)/kT} + e^{-e(V_R - V_B)/kT}]. \quad (10)$$

根据 (4), (9), (10) 式可得到电流 (J^c) 的表达式

$$J = J_0 \exp(-eV_B/kT) [S \Lambda(V_R) - e^{-e(V_R - V_B)/kT}]. \quad (11)$$

2) 能带模型随外加偏压的变化

(1) 低偏压区 在低偏压区, 能带变化如图 6 所示, 正、反偏向势垒层仍为耗尽层, 同样由耗尽近似可得到能带弯曲势函数为

$$U(x) = (eN_D/2\epsilon)(x_j - x)^2, \quad (12)$$

$j=R$ ——反偏向[右边], $j=L$ ——正偏向[左边]. 耗尽层中空间电荷(电离施主)

$$Q_D = (2e\epsilon N_D)^{1/2} (V_R^{1/2} + V_L^{1/2}). \quad (13)$$

电中性要求 $Q_{ss} = Q_D$, 由 (3), (13) 式可得到

$$S = Q_{ss}/Q_{ss}^0 = (V_R^{1/2} + V_L^{1/2})/2V_B^{1/2}. \quad (14)$$

(2) 中偏压区 当偏压继续增加时, 反偏向的电势 V_R 也随之增加. 根据半导体表面物理理论^[13-15], 当 $V_R > V_g/2$ 时 (V_g 为 ZnO 的能隙宽度), 表面层开始出现反型层, 这个反型层是“弱”反型层, 其特性与耗尽层相同. 当 $V_R \geq V_g$ 时, 表面层就出现强反型层, 这时能带从内部到表面向上弯曲更厉害, 不但电子在表面会发生更强的耗尽, 而且空穴在表面会产生聚积, 形成 p 型层——强反型层(如图 7 所示).

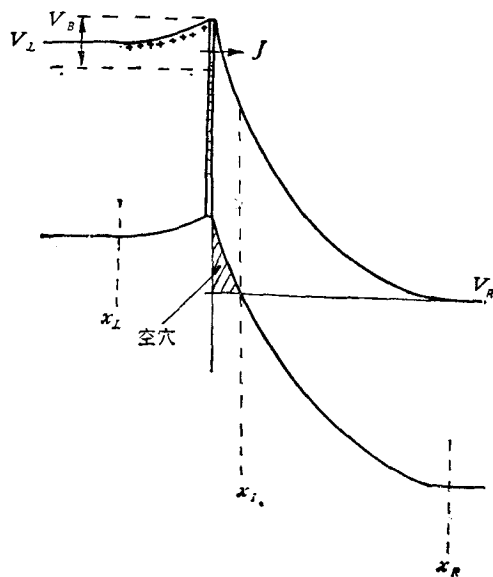


图 7 出现“强”反型层后的 SS 结能带模型

强反型层中, 空穴是多子, 它是简并的, 它服从 Fermi-Dirac 统计分布. 该层中的电场强度可表示为^[14-16]

$$\mathcal{E} = \frac{dv}{dx} = -\frac{F(v)}{L_D}, \quad (15)$$

其中 $v = eU(x)/kT$; L_D 为 Debye 长度,

$$L_D = (\epsilon kT / e^2 N_D)^{1/2};$$

$F(v)$ 为归一化电场强度函数, 它的形式为

$$F(v) = \sqrt{2} \left[\frac{4}{3} \pi^{-1/2} F_{3/2}(v - v_g) + v - 1 \right]^{1/2}, \quad (16)$$

式中 $F_{3/2}(v - v_g) \equiv \int_0^\infty x^{3/2} dx / [1 + e^{x - (v - v_g)}]$, 它是 Fermi-Dirac 积分. (16) 式又可用下式来表示(详见附录一):

$$F(v) = \sqrt{2} \exp[(v - v_g)/20 + 2.25] \quad (v - v_g: 0-35). \quad (17)$$

利用边界条件 $U(0) = V_R$, $U(x_i) = V_g$, 可解出方程 (15), 得到势函数和强反型层的厚度 x_i 为

$$U_1^{\text{inv}} = -\frac{20kT}{e} \ln \left[\frac{\sqrt{2} e^{2.25 - eV_g/20kT}}{20L_D} x + e^{-eV_R/20kT} \right], \quad (18)$$

$$x_i = \frac{20L_D}{\sqrt{2}} e^{-2.25} [1 - \exp\{-e(V_R - V_g)/20kT\}]. \quad (19)$$

强反型层中的空间电荷(空穴+电离施主)为

$$Q_p^R = \frac{\sqrt{2} kT}{eL_D} e^{2.25} [e^{e(V_R - V_g)/20kT} - 1]. \quad (20)$$

对于耗尽层 ($x_i \rightarrow x_R$), 类似于 (12) 式, 势函数为

$$U_i^{\text{depl}}(x) = \left(\frac{eN_D}{2\varepsilon} \right) (x_R - x)^2, \quad (21)$$

$$x_R = \left(\frac{2\varepsilon V_g}{eN_D} \right)^{1/2} + x_i. \quad (22)$$

耗尽层中的空间电荷(电离施主)为

$$Q_d^R = (2\varepsilon eN_D V_g)^{1/2}. \quad (23)$$

这样反偏向势垒由 (18), (19), (21), (22) 式完全确定. 整个空间电荷区的总电荷为

$$Q^R = Q_p^R + Q_d^R = \frac{\sqrt{2} kT}{eL_D} e^{2.25} [e^{e(V_R - V_g)/20kT} - 1] + (2\varepsilon eN_D V_g)^{1/2}. \quad (24)$$

在反偏向势垒区中出现反型层的同时, 正偏向弯曲趋向于缓和, 此时, 仍可用耗尽近似处理, 空间电荷为

$$Q^L = (2eN_D \varepsilon V_L)^{1/2} \quad (V_L \text{ 较小}). \quad (25)$$

根据电中性原则, $Q_{ss} = Q^R + Q^L$, 因此, 相对界面电荷比可表示为

$$S = \frac{V_g^{1/2} + V_L^{1/2}}{2V_B^{1/2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{eV_B} \right)^{1/2} e^{2.25} [e^{e(V_R - V_g)/20kT} - 1]. \quad (26)$$

(3) 高偏压区 当偏压继续增加时, $V_R (\sim V)$ 增加, 由 (18), (19), (22) 式可见势垒变化小. 这说明, 在高偏压下, ZnO 颗粒本身的压降开始明显增加, 不能再忽略. 此时, 整个结电导很大, 为一良导体.

2. 模型的 V - J 特性

1) 低偏压区

在低偏压区 ($V_R \leq V_g$), 电导主要形式是热电子发射, 此时隧穿效应影响小, 它由

$\Lambda(V_R)$ 修正项反映出, 结果如下(详见附录二):

$$\begin{aligned} \Lambda(V_R) &= A \int_{V_R-V_B}^{V_R} \exp[-e(E-V_R+V_B)/kT] \cdot \exp[-W(E, V_R)] dE \\ &= \frac{(kT\gamma/e-1)}{(e^{-eV_B/kT}-e^{-\gamma V_B})} \cdot \frac{[e^{-eV_B/kT}-e^{-\gamma(V_R V_B)^{1/2}+\gamma(V_R-V_B)\ln\frac{V_R^{1/2}+V_B^{1/2}}{(V_R-V_B)^{1/2}}}]}{\left\{\frac{kT\gamma}{eV_B}\left[(V_R V_B)^{1/2}-(V_R-V_B)\ln\frac{V_R^{1/2}+V_B^{1/2}}{(V_R-V_B)^{1/2}}\right]-1\right\}}, \quad (27) \end{aligned}$$

其中, $\gamma = \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\varepsilon}{eN_D}\right)^{1/2}$. 把(14), (27)式代入(11)式中即可得到低偏压区的 V - J 特性关系式.

2) 中偏压区

在临界电压 ($V_R \geq V_g$) 以上, 势垒区开始出现强反型层, 此时 $\Lambda(V_R)$ 项发生较大变化, 隧穿效应明显增大. 根据图 7, $\Lambda(V_R)$ 可分为如下两种情况:

(1) 当 $V_R \leq V_g + V_B$ 时, 电子隧穿或单从 $U_i^{\text{nv}}(x)$ 势发生, 或先从 U_i^{nv} 势, 然后从 U_i^{np1} 势发生, 其修正项可用下式表示(详见附录三):

$$\Lambda(V_R) = \frac{\frac{kT\gamma}{e} - 1}{e^{-eV_B/kT} - e^{-\gamma V_B}} \left[\int_{V_R-V_B}^{V_g} B_1(E) dE + \int_{V_B}^{V_R} B_2(E) dE \right]. \quad (28)$$

(2) 当 $V_R \geq V_g + V_B$ 时, 电子完全从 U_i^{nv} 势发生隧穿, 修正项 $\Lambda(V_R)$ 可表示如下(详见附录四):

$$\Lambda(V_R) = \frac{1}{A} \cdot \frac{e^{-eV_B/kT} - \exp\left[-a\sqrt{20\pi kT} \Phi_{V_B} e^{\frac{e(V_B+V_g-V_R)}{20kT}} + aV_B^{1/2} e^{\frac{e(V_R-V_g)}{20kT}}\right]}{\frac{kTa}{eV_B} \sqrt{20\pi kT} \Phi_{V_R} \left(e^{\frac{e(V_B+V_g-V_R)}{20kT}} - e^{\frac{e(V_g-V_R)}{20kT}}\right) - 1}, \quad (29)$$

式中 $a = 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{20L_D}{\sqrt{2}} e^{2.25}$,

$$\Phi_{V_B} = \Phi\left(\sqrt{\frac{eV_B}{10kT}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{eV_B}{10kT}}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt,$$

这是正态分布函数, $\Phi(z \geq 3) \approx 1/2$.

$$\Phi_{V_R} = \frac{1}{V_B \sqrt{2\pi}} \int_{V_R-V_B}^{V_R} \left(\int_0^{\sqrt{\frac{(V_R-E)e}{10kT}}} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \right) dE.$$

将(26), (28), (29)式代入下式中即可得到中偏压区的 V - J 特性关系式:

$$J = J_0 \exp(-eV_B/kT) S \Lambda(V_R). \quad (30)$$

3) 高偏压区

在高偏压下, ZnO 颗粒的压降不能忽略, 下面用 ρ_g , d 分别表示 ZnO 颗粒的电阻率、颗粒尺寸. 每个颗粒上的压降可表示为

$$V_G = \rho_g d \cdot J/c. \quad (31)$$

因此, 颗粒-颗粒结上的总压降为

$$V = V_G + V_c = \rho_g d J / c + V_c \quad (32)$$

其中 V_c 为势垒结上的压降. (32) 式就是高偏压下的 V - J 特性关系式.

四、SIS 异质结的导电机理

B 边界区的能带模型是一个 SIS 异质结(图 5(a)) ZnO 颗粒间存在有较厚的晶界层, 此晶界层中含有大量陷阱 ($N_t \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [4]). 这个晶界层具有下面两种作用: (1) 加偏压时, 部分偏压降在晶界“绝缘”层上, 因此, 降在边界势垒上的偏压 ($V_R - V_L$) 就要小; (2) 电子必须越过(或穿过)晶界层造成的势垒, 因此, 在一定偏压下, 通过 B 区的电流要小.

通过边界势垒区的传导仍可用前面第三节第 1 点中的 1) 提出的类似的方法讨论. 通过晶界层的传导可认为是按空间电荷限制电流机理^[17]进行的. 因此, 同样可得到如下表示式:

$$J = J_{\text{SCL}} = J_0 \exp(-eV_B/kT) [SA - \exp(-e(V_R - V_B)/kT)], \quad (33)$$

$$S = \frac{1}{1+A} [e^{-e(V_L - V_B)/kT} + e^{-e(V_R - V_B)/kT}]. \quad (34)$$

在同一偏压条件下, 这里的 V_R 比 C 区能带中的 V_R 要小.

按空间电荷限制 (SCLC) 理论, 当绝缘层上的电压降为 $V_l = eN_t d_l^2 / \epsilon_l = V_{\text{TFL}}$ (无陷阱限制电压) 时, 陷阱全部被占据, 此时电荷量为 $eN_t d_l$, 电流 (J_{SCL}) 同电压的关系为非线性, 非线性系数可达 20, 但这比实际的 ZnO 压敏电阻的非线性系数要小得多, 比前面对 C 边界区讨论中的非线性要小. 典型 ZnO 压敏电阻的 V_{TFL} 值为 1—3V.

在低偏压下, 隧穿效应很小, 即 $A(V_R) \simeq 1$. 空间电荷和界面电荷可表示为

$$Q_{\text{ss}} = Q_D - Q_l = 2(2\epsilon\epsilon_l N_D V_B)^{1/2} - e n_t d_l, \quad (35)$$

$$Q_{\text{ss}} = Q_D - Q_l = (2\epsilon\epsilon_l N_D)^{1/2} (V_R^{1/2} + V_L^{1/2}) - e n_t d_l - V_l \epsilon_l / d_l \left(1 - \frac{n_l}{N_t}\right), \quad (36)$$

$$S^B = Q_{\text{ss}} / Q_{\text{ss}}^0, \quad (37)$$

其中 N_t 为晶界层中的陷阱密度; n_t 为平衡条件下, 陷阱中捕获的电子密度; d_l 为晶界层宽度; ϵ_l 为晶界层介电常数, $\epsilon_l \simeq 16\epsilon_0$ [4]. 因此, 低压下的电流表达式为

$$J^B = J_0 \exp(-eV_B/kT) \{S^B - \exp[-e(V_R - V_B)/kT]\}. \quad (38)$$

在低偏压下, J^B 和 J^C 具有大约相同的数量级, 但偏压增加时, J^B 就愈来愈比 J^C 小^[18], 它对总电流贡献小, 所以可不考虑.

综上所述, 低偏压下, 电流是由 B 区、 C 区势垒结所控制, 电子主要是以热发射机理进行传输. 中偏压下, 电流是由 C 区势垒结所控制, 电子是从势垒顶部进行隧穿, 由量子隧穿效应而产生了非线性导电. 在高偏压下, 电流是由 ZnO 半导体颗粒所控制, 近于欧姆性(线性)导电.

作者谨此感谢导师诸培南教授对 ZnO 压敏电阻显微结构分析的指导和详细审阅初稿. 感谢复旦大

学物理系陆栋教授、同济大学钱振英总工程师提供的有益帮助以及华东化工学院物理系周昌寿教授、金乾元教授、李光远讲师、潘宏钧同志审阅初稿和提供的有益建议。

附 录 一

归一化电场强度函数的计算

归一化电场强度函数为 $F(v) = \sqrt{2} \left[\frac{4}{3} \pi^{-1/2} F_{3/2}(v - v_g) + v - 1 \right]^{1/2}$, 其中 $F_{3/2}(v - v_g)$ 是 Fermi-Dirac 积分。利用级数展开, 积分中值定理可计算得到归一化电场强度函数为

$$F(v) = \sqrt{2} \left[\frac{8}{15} \pi^{-1/2} (v - v_g)^{3/2} + \frac{5}{18} \pi^{1/2} (v - v_g)^{1/2} + v - 1 \right]^{1/2}. \quad (\text{A.1})$$

$(v - v_g) \leq 35$ 时, (A.1) 式可表示为

$$F(v) = \sqrt{2} \exp[(v - v_g)/20 + 2.25]. \quad (\text{A.2})$$

这即是正文中的 (17) 式。

附 录 二

低偏压区的 $A(V_R)$ 计算

隧穿几率可由 WKB 近似计算出, 由 (12) 式可得到如下结果:

$$\begin{aligned} W(E, V_B) &= 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_0^x \left[\left(\frac{eN_D}{2\epsilon} (x_R - x)^2 - E \right)^{1/2} dx \right. \\ &= \gamma \left[V_B^{1/2} (V_B - E)^{1/2} - E \ln \frac{V_B^{1/2} + (V_B - E)^{1/2}}{E^{1/2}} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$W(E, V_R) = \gamma \left[V_R^{1/2} (V_R - E)^{1/2} - E \ln \frac{V_R^{1/2} + (V_R - E)^{1/2}}{E^{1/2}} \right], \quad (\text{A.4})$$

其中

$$\gamma = \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\epsilon}{eN_D} \right)^{1/2}.$$

归一化积分 A 可表示为

$$1/A = \int_0^{V_B} e^{-eE/kT - W(E, V_B)} dE = \frac{\frac{kT}{e} [e^{-eV_B/kT} - e^{-\gamma V_B}]}{\frac{\gamma kT}{e} - 1}. \quad (\text{A.5})$$

同样, 对于几率积分可得

$$\begin{aligned} &\int_{V_R - V_B}^{V_R} \exp[-(e(E + V_B - V_R)/kT) - W(E, V_R)] dE \\ &= \frac{\frac{kT}{e} \left[e^{-eV_B/kT} - e^{-\gamma(V_R - V_B)^{1/2} + \gamma(V_R - V_B) \ln \frac{V_B^{1/2} + V_R^{1/2}}{(V_R - V_B)^{1/2}}} \right]}{\frac{kT\gamma}{eV_B} \left[(V_R V_B)^{1/2} - (V_R - V_B) \ln \frac{V_B^{1/2} + V_R^{1/2}}{(V_R - V_B)^{1/2}} \right] - 1}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

把 (A.5) 和 (A.6) 式相乘, 即得到修正项 $A(V_R)$ ((27) 式)。

附 录 三

中偏压区, $V_R \leq V_g + V_B$ 时的 $A(V_R)$ 计算

在中偏压区, 当 $V_R \leq V_g + V_B$ 时, 几率积分有两项, 一项是电子先后隧穿 U_{inv}^{epi} 和 U_{epi}^{epi} 两个势垒区, 用

$$\int_{V_R - V_B}^{V_g} B_1(E) dE$$

表示; 另一项是电子单从 U_i^{nv} 势垒隧穿, 用 $\int_{V_R-V_B}^{V_R} B_2(E) dE$ 表示, 它们分别表示如下:

$$\int_{V_R-V_B}^{V_R} B_1(E) dE = \int_{V_R-V_B}^{V_R} \exp \left[-\frac{e(E + V_B - V_R)}{kT} - W[E, U_i^{nv}(x_i)] - W[E, U_i^{dopl}] \right] dE, \quad (A.7)$$

$$\int_{V_R-V_B}^{V_R} B_2(E) dE = \int_{V_R-V_B}^{V_R} \exp \left[-\frac{e(E + V_B - V_R)}{kT} - W[E, U_i^{nv}(x)] \right] dE. \quad (A.8)$$

利用 (18), (21) 式可计算得到三个 W 积分

$$W[E, U_i^{nv}(x_i)] = 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_0^{x_i} [U_i^{nv}(x) - E]^{1/2} dx, \quad (A.9)$$

$$W[E, U_i^{dopl}] = \gamma \left[V_g^{1/2} (V_g - E)^{1/2} - E \ln \frac{V_g^{1/2} + (V_g - E)^{1/2}}{E^{1/2}} \right], \quad (A.10)$$

$$W[E, U_i^{nv}(x)] = a e^{\frac{eV_g}{20kT}} \left[\sqrt{20\pi kT} \Phi \left(\sqrt{\frac{e(V_R - E)}{10kT}} \right) e^{-eE/20kT} - (V_R - E)^{1/2} e^{-eV_R/20kT} \right], \quad (A.11)$$

$$a = 2 \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{20L_D}{\sqrt{2}} e^{-2.23},$$

$$\Phi \left(\sqrt{\frac{e(V_R - E)}{10kT}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{e(V_R - E)}{10kT}}} e^{-t^2/2} dt$$

是正态分布函数,

将 (A.9), (A.10) (A.11) 式分别代入 (A.7) (A.8) 式中通过计算就可得到几率积分, 修正项为

$$\Delta(V_R) = \frac{1}{A} \left[\int_{V_R-V_B}^{V_R} B_1(E) dE + \int_{V_R-V_B}^{V_R} B_2(E) dE \right].$$

附 录 四

中偏压区, $V_R \geq V_g + V_B$ 时的 $\Delta(V_R)$ 计算

中偏压区, 当 $V_R \geq V_g + V_B$ 时, 电子完全从 U_i^{nv} 势垒发生隧穿, 类似附录三, 可得到

$$W(E, U_i^{nv}) = a e^{eV_g/20kT} \cdot \left[\sqrt{20\pi kT} \Phi \left(\sqrt{\frac{e(V_R - E)}{10kT}} \right) e^{-eE/20kT} - (V_R - E)^{1/2} e^{-eV_R/20kT} \right]. \quad (A.12)$$

几率积分为

$$\begin{aligned} & \int_{V_R-V_B}^{V_R} \exp \left[-\frac{e(E + V_B - V_R)}{kT} - W(E, U_i^{nv}) \right] dE \\ &= \frac{\frac{kT}{e} \left[e^{-eV_B/kT} - e^{-a\sqrt{20\pi kT}} \Phi_{VB} e^{\frac{e(V_B+V_g-V_R)}{20kT}} + aV_B^{1/2} e^{-\frac{e(V_R-V_g)}{20kT}} \right]}{\frac{kT}{eV_B} a \sqrt{20\pi kT} \Phi_{VR} \left[e^{\frac{e(V_g+V_B-V_R)}{20kT}} - e^{\frac{e(V_g-V_R)}{20kT}} \right] - 1}. \end{aligned} \quad (A.13)$$

把 $1/A$ ((A.5) 式) 乘以 (A.13) 式即可得到 $V_R \geq V_g + V_B$ 时的修正项 $\Delta(V_R)$, 即 (29) 式。

参 考 文 献

- [1] M. Matsuoka, T. Masugama and Y. Iida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(1969), 1275.
- [2] M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(1971), 736.
- [3] J. D. Levine, *Crit. Rev. Solid State Sci.*, **5**(1975), 597.
- [4] P. R. Emtage, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 4372.
- [5] P. L. Hower and T. K. Gupta, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 4878.
- [6] G. E. Pike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 3414.
- [7] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 1332.
- [8] K. Eda, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 2964.

- [9] J. Bernasconi, S. Strassler, B. Kencht, H. P. Klein and A. Menth, *Solid State Comm.*, **21**(1977), 86.
- [10] G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 2799.
- [11] R. Einizinger, *Appl. Surf. Sci.*, **3**(1979), 340.
- [12] 南策文, 中国电瓷, (4)(1984), 32.
- [13] 王家华、李长键和牛文成, 半导体器件物理, 科学出版社, (1983), p. 152.
- [14] A. Mamy, Y. Golgstein and N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North-Holland, New York, (1965), 128.
- [15] 郭维廉, Si-SiO₂ 界面物理, 国防工业出版社, (1982), 第一章.
- [16] R. Seiwatz and M. Green, *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 1034.
- [17] J. C. Anderson, *J. Vac. Technol.*, **9**(1972), 1.
- [18] K. Eda, in *Grain Boundary In Semiconductors*, ed. by H. J. Leamy, G. E. Pike and C. H. Seager, North-Holland, New York, (1982), 381.

THEORY OF CONDUCTION OF NONLINEAR ZnO CERAMICS (I)

THEORY OF MODEL OF CONDUCTION

NAN CE-WEN*

(Department of Inorganic Materials, East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

ABSTRACT

Based on microstructure image of typical nonlinear ZnO ceramics (ZnO varistors), an intuitive and simple physical model of conduction has been proposed, that can quantitatively describe the characteristics of ZnO varistors. According to this model, in low bias voltage, electrons pass through SIS heterojunction and SS homojunction (in parallel) mainly by thermionic emission. Above breakdown voltage, SS homojunction is active junction of conduction. In this case, the reverse-biased barrier layer is transformed from depletion layer to strong inversion layer. The thickness of barrier top becomes thinner, and tunnelling electron flux rises sharply. Hence the nonlinear conduction is produced. In high bias voltage, conduction is limited by grain resistivity.

* Present Address: Department of Silicate Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan.