

陶瓷中的三种电响应机构*

陈 敏 李景德 李向前 符德胜

中山大学物理系, 广州 510275

1993 年 6 月 21 日收到

用时域和频域介电谱方法可以将晶界层陶瓷中晶粒、内边界层和阻挡层三种不同机构对外加电场的响应讯号分开, 从而得出每种机构对样品的总电阻或总电抗的贡献. 观察到极化子跳跃导电的弛豫效应, 它使样品的阻抗呈现电感性. 比较了掺杂氧化锌、钛酸锶和钛酸钡三种典型陶瓷的晶界层的异同.

PACC: 7740; 7780

一、时域参数

用掺杂方法可使陶瓷中的晶粒具有高电导率, 而内边界层 (IBL) 为绝缘. 这时晶粒为 n 型半导体, 它和 IBL 绝缘体 (i) 的接触层 (c) 还会形成具有单向导电性质的阻挡层, 组成了 $n-c-i-c-n$ 结构^[1]. 这类晶界层陶瓷中典型的有氧化锌非线性电阻材料、钛酸锶 IBL 电容材料和具有正温度系数 (PTC) 的掺杂钛酸钡. 通常在解释晶界层陶瓷的各种特殊物性时只侧重建立绝缘层 i 的理论模型. 如何区分 (n, c, i) 三种机构在外电场作用下的不同响应及其对宏观物性的贡献, 是十分重要而又未能解决的问题. 表 1 示出本文用到的一些样品的有关参数.

表 1 晶界层陶瓷样品

No.	1	2	3	4	5
材料	ZnO	SrTiO ₃	PTC	PTC	SrTiO ₃ *
尺寸 (mm)	$\phi 14.5 \times 0.74$	$\phi 7.0 \times 0.60$	$\phi 5.1 \times 1.9$	$\phi 20 \times 4.8$	$\phi 10.3 \times 1.0$
$A_1 C_1 (\times 10^{-9} F)$	7.5	20.0	3.29	—	—
$A_2 C_2 (\times 10^{-9} F)$	3.0	4.0	0	—	—
$A_3 C_3 (\times 10^{-9} F)$	7.4	24.6	2.77	—	—
测量温度 (°C)	22	26	160	22	22
f_1 (MHz)	8.87	6.90	—	7.96	0
$R_0 (\Omega, \text{小讯号})$	$> 10^8$	$> 10^8$	10^6	46	—
$R_1 (\Omega, \text{小讯号})$	0.772	0.99	—	3.26	0.29

* 样品晶界层未经绝缘化工艺处理.

用时域方法曾得到过 ZnO 中 c 层的信息^[2], 因此对其他两种陶瓷也用了类似方法.

* 国家自然科学基金资助的课题.

在片状样品的电极上加直流电压 u_0 ，待平衡后除去 u_0 ，令两电极通过 $100\text{k}\Omega$ 的采样电阻放电。测量放电随时间变化规律，可以得到开路自由弛豫时域参数 (A_1, τ_1) , (A_2, τ_2) , (A_3, τ_3) , (A_4, τ_4) ^[3]，样品的静态(相当于 10^{-3}Hz) 电容

$$C_s = A_1 C_s + A_2 C_s + A_3 C_s + A_4 C_s. \tag{1}$$

四种成分的弛豫时间对三种陶瓷均为 $\tau_1 = 10^{-3}$, $\tau_2 = 10^{-2}$, $\tau_3 = 10^0$, $\tau_4 = 10^3\text{s}$ 。前三种时间较短的成分均为线性而与 u_0 无关，见表 1。 C_s 的非线性来自长时间成分 $A_4 C_s$ 。图 1 示出三种陶瓷的 C_s 随 u_0 变化曲线。曲线的两个峰值显示出反向串联的两个 c 层的可恢复性击穿过程，它提供了成分 $A_4 C_s$ 的信号。对于不同 u_0 值， A_4 在 60% 至 90% 之间。通常，这个主要成分对宏观物性的影响被忽视了。

测量了高压氧化锌变阻器的时域介电谱。它和图 1 中的低压氧化锌样品的结果类似，只是第二个 $A_4 C_s$ 峰出现于高得多的 u_0 值位置。图 1 中钛酸锶的第一个峰偏离 $u_0 = 0$ 而出现于 $u_0 = 8\text{V}$ 附近。在低电压下 ZnO 和 PTC 陶瓷的漏电电流 I_0 为线性，但对钛酸锶则有 $I_0 \propto u_0^2$ ，这是空间电荷限制电流的特征。这时的 u_0 值虽小，但集中在厚度不超过 10^{-8}m 的 c 层上，使其中的电场可以很强而出现空间电荷限制电流。可以认为钛酸锶的 c 层绝缘程度甚高于另两类陶瓷，故能出现空间电荷限制电流并使 A_4 的第一个峰移至非零 u_0 值。相对说来 PTC 陶瓷的 A_4 的第二个峰低得多，表明它的 c 层单向性能甚差。

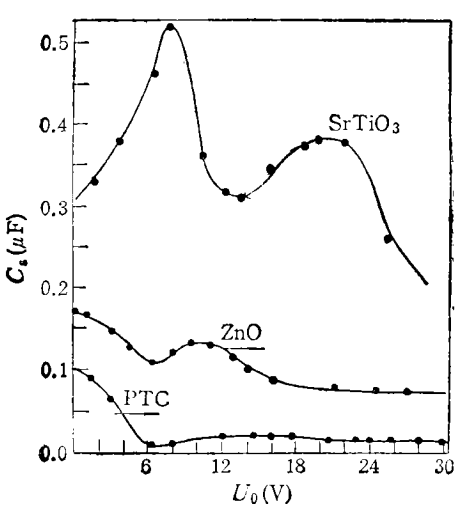


图 1 非线性静态电容

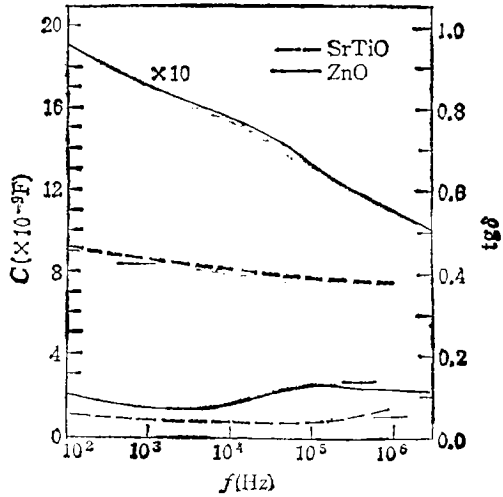


图 2 复介电谱

二、频域复介电谱

用 4192A 型阻抗分析仪在 5Hz 至 13MHz 范围对样品的线性分量作了测量。将样品 No.1 尺寸磨小至 $10.2\text{mm} \times 4.1\text{mm} \times 0.74\text{mm}$ ，No.2 磨小至 $5.4\text{mm} \times 2.2\text{mm} \times 0.60\text{mm}$ ，得到的结果示于图 2。 ZnO 介电常数的实部随频率 f 上升而减小得比 SrTiO_3 快，并且 ZnO 在 10^5Hz 附近出现一个损耗峰。这时 c 层的慢极化机构来不及反应。图

2 示出绝缘层 i 的信息。如果上述两样品的面积不先磨小, 则出现谐振现象。测点在样品的导纳 $Y = G + iB$ 复平面上组成一个圆, 参见图 3(a) 和 (b)。PTC 陶瓷在顺电相或铁电相也出现类似情况, 参见图 3(c)。样品 No.5 是研制钛酸锶 IBL 电容过程的中间产品, 其中的晶粒已半导体化但晶界层未绝缘化, 即不存在 i 和 c 层; 得到的结果示于图 3(d)。图中各测点标出的数值为测量频率。

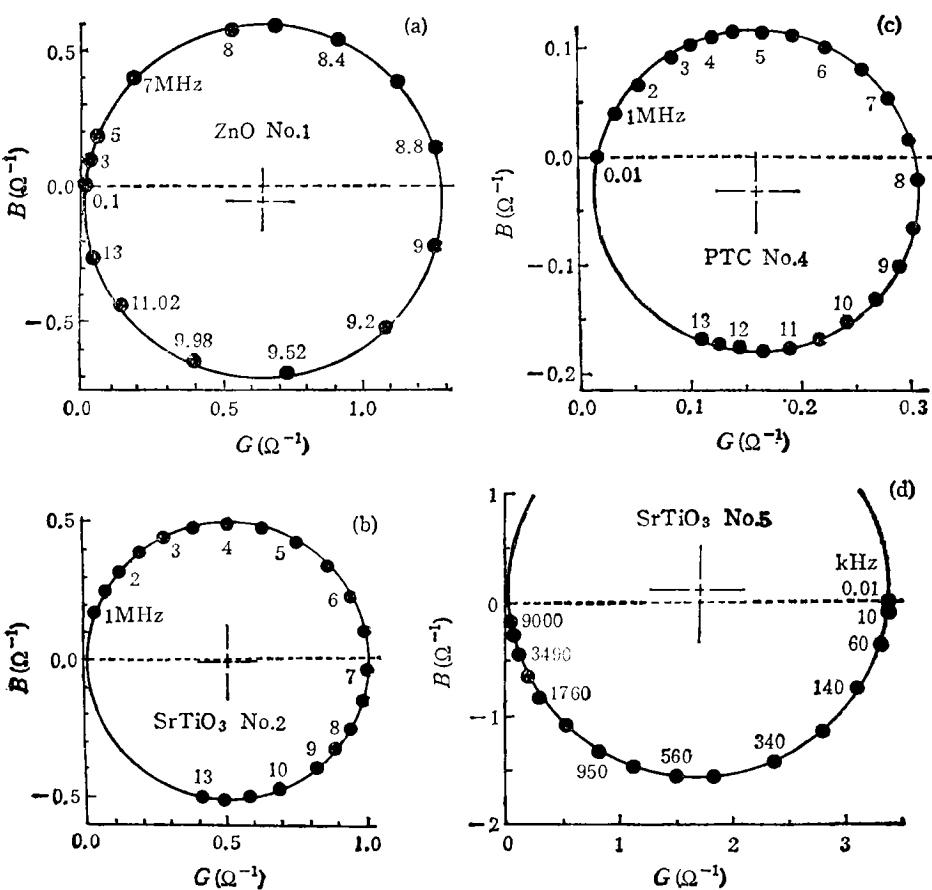


图 3 广义导纳圆

图 3 的结果类似于压电振子的导纳圆, 故称为广义导纳圆。经仔细查明, 样品中不存在任何机械谐振。图 3 为纯粹 (LCR) 电路的结果。样品中的 IBL 具有很大电容, 只要测量电路有很小的电感就能使谐振频率落入测量范围。已经将样品架精心设计到其分布电感不超过 $0.02\mu\text{H}$, 这相当于一根 $\phi 1\text{mm} \times 30\text{mm}$ 短路铜线的分布电感, 但谐振现象仍存在。故为得到图 2 结果必须将样品面积磨小以减小电容值, 使谐振频率远离测量范围高端。测量表明, 谐振频率的平方比例于样品厚度, 反比于样品的面积, 并且和薄片样品的形状有关。下面作详细讨论。

三、电导弛豫效应

图 4(a) 中的 $(L_1 C_1 R_1 C_0)$ 为压电振子的等效电路。图 4(b) 为它确定的导纳圆^[4]。

当频率由低侧增高扫过谐振点时，振子的导纳 Y 由 F 点沿箭头方向描出 (G, B) 平面的圆周后回到 F 点， R 点和 A 点的频率 f_1 和 f_2 各为谐振和反谐振频率。为说明图 3 的实验结果，须在图 4(a) 增加 L_0 和 R_0 串联的支路，用之作为晶界层陶瓷片的等效电路。这时样品的电导 G 和电纳 B 有如下关系：

$$(G - g)^2 + (B - b)^2 = (1/2R_1)^2, \quad (2)$$

其中

$$g = 1/2R_1 + R_0/(R_0^2 + \omega^2 L_0^2),$$

$$b = \omega C_0 - \omega L_0/(R_0^2 + \omega^2 L_0^2) \quad \omega = 2\pi f. \quad (3)$$

当 $R_1 \ll R_0$, $L_0 \ll L_1$, $C_0 \ll C_1$ 时 g 和 b 接近于常数。(2) 式给出一个广义导纳圆，圆心在 (g, b) 点。 R_0 的非无限大值使圆周离开了 B 轴。非零的 L_0 使 b 可能由正值变为负值，相应地圆心由第一象限移至第四象限。这时 F 点分裂为低频起点 F' 和高频终点 F'' ，参见图 4(c)。实验得到的图 3(a) 至 (c) 正是这种情况。当图 4(a) 中的 C_1 被短路时，若 $C_0 = 0$ 和 $R_0 = \infty$ ，则(2)式给出图 4(d) 的下半圆。图 3(d) 类似于这种情况，只因两电极间电容 $C_0 > 0$ ，且 R_0 为有限，故圆周离开 B 轴而圆心在第一象限。所有情况均表明样品的高频响应表现出以 L_1 和 L_0 标著的电感性质。

样品的电感性质来自传导电流落后于外电场的变化，可称为电导弛豫效应。它可以

有两种解释。在晶粒中出现极化子跳跃导电时，外电场阶跃式加上后载流子还有待于热激发以建立平衡电流。样品 No.5 的图 3(d) 属于这种情况。另一方面，前样品中出现 i 和 c 层时，不但图 4(a) 的 C_1 不能忽略，而且长达 10^3 s 的弛豫时间使得电传导效应和电位移效应实际上无法分开。通常引入广义复介电常数来统一描述电位移和电传导效应^[5]。其实，等效地也可以用广义复电导率统一描述这两种效应，只不过定义的实部和虚部互换了，而广义复电导率和样品的导纳只相差一个几何尺寸因子。时域测量结果中的长时间分量本身就可能隐含电导弛豫效应的贡献，只是传统习惯

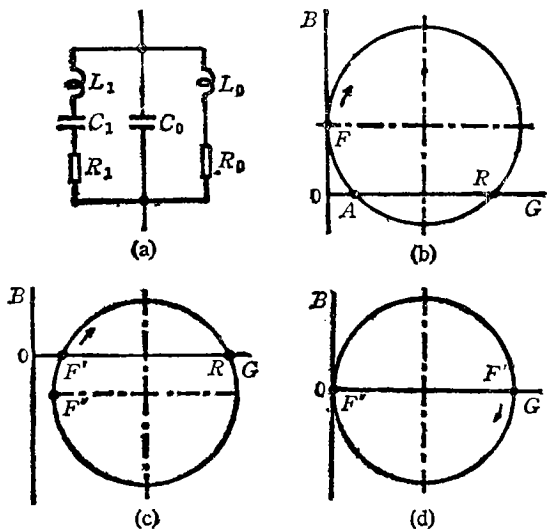


图 4 等效电路

用极化弛豫的方法来描述。如何将两者分开，尚有待研究。

样品 No.5 只出现电传导弛豫。因为在外电场作用下随机弛豫的衰减函数为 $\exp(-t/\tau)$ ^[3]，故可仿照德拜弛豫理论将样品的导纳写为

$$Y = G + iB = G_r/(1 + i\omega\tau) \quad G_r = 1/R_1. \quad (4)$$

$$\text{于是} \quad G = G_s / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad B = -\omega \tau G_s / (1 + \omega^2 \tau^2) < 0, \quad (5)$$

$$\text{而} \quad (G - 1/2R_1)^2 + B^2 = (1/2R_1)^2. \quad (6)$$

这就是图 4(d) 的情况, 它相当于电极化理论中的 Cole-Cole 图^[6]. 广义导纳圆理论还计入了样品电极及测量条件的影响, 更能说明实验结果.

四、晶粒的电阻

通常只能用显微探针和扫描电子显微镜方法定性研究晶界层陶瓷中晶粒的电阻, 它和 (c, i) 层的电阻串联给出样品的总电阻. 前面的讨论给出测量晶粒对样品总电阻的贡献的方法, 两者之差就是 c 层和 i 层的总电阻. 在图 4(a) 中 R_1 为晶粒总电阻加上 $(L_1 C_1)$ 损耗的等效电阻. 由图 2 可知后者在高频下很小, 故足够近似地可认为 $f = f_1$ 时样品表现出的纯电导性电阻 R_1 即为晶粒的总电阻. 而当 $f \rightarrow 0$ 时图 4(a) 给出的纯电导性电阻 R_0 应为样品的 $n-c-i-c-n$ 体系的总电阻. 一些测量结果示于表 1. 当样品的 $(L_1 C_1)$ 谐振频率超过仪器量程时, 甚至可以在测量电路中串入一个低损耗小电感以降低 f_1 值.

样品 No.4 是广州陶瓷电容器厂生产的压缩机起动器中的 PTC 陶瓷. 样品 No.6 是同一批产品中的另一个, 它在不同温度下的测量结果示于图 5. 因为样品要放入加热器中, 样品架和接线附加的电感约为 $0.06 \mu\text{H}$. 图 5 表明, 虽然温度升高出现铁电至顺电相变时, 样品的总电阻 R_0 (用 10Hz 讯号测量) 增大多个数量级, 但只是 c 层和 i 层所引起. 此时晶粒的电阻是下降的. 图 5 中还给出 f_1 随温度的变化. f_1 的平方大致反映了 c 层和 i 层的平均等效介电常数的倒数的变化, 这个介电常数比例于 C_1 . f_1 曲线表明, 晶界和接触层的介电常数在晶粒的相变点上出现一个尖峰. 晶粒间界物质处于非晶态, 不具有铁电性. 当晶粒发生铁电相变时, 其表面的自发极化电偶极矩的正负端出现大量的屏蔽电荷活动, 后者使其邻近的晶粒间界物质的介电常数产生一个峰值.

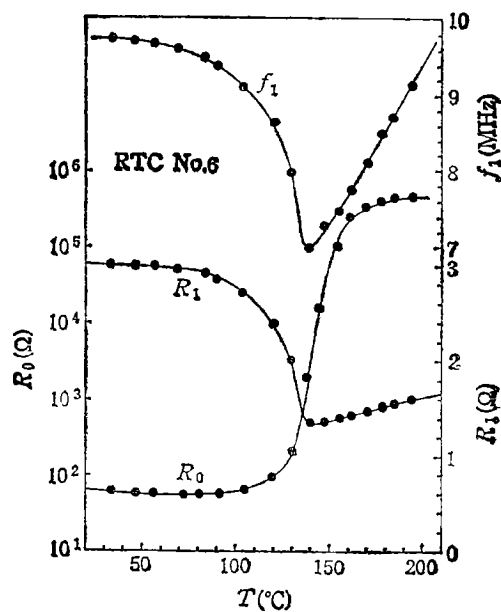


图 5 陶瓷中晶粒的电阻

五、讨 论

在低频以下用时域参数方法, 在低频以上用复介电常数方法互为补充地可以描述线性和非线性体系的物性. 从 10^{-5} 至 10^7Hz 宽达 12 个数量级的介电谱中能得到丰富的关

于物质中微观运动的信息,从而可以分开来自陶瓷的晶粒、晶粒间界层以及两者的接触层这三种不同机构的信息。接触层的响应频段在 10^{-5} 至 10^2Hz , 间界层的响应频段在 10^3 至 10^6Hz 。利用广义导纳圆的方法还可在 10^6 至 10^7Hz 频段将陶瓷中晶粒对样品的总电阻的贡献分出来。

观察到两种不同来源的电导弛豫效应。一种来自晶粒中的极化子跳跃导电。另一种来自晶界层和接触层。其中出现的也可能是某种特殊形式的极化子跳跃导电,因为在这种非晶物质中能带的图象很难成立。电导弛豫使薄片固体样品的阻抗呈电感性,它使图 3(a) 至 (c) 实验给出的导纳圆心上的 B 值为负。图 3(d) 的样品等效为 L_1 和 R_1 , 电极附加了 C_0 的效应使圆心上有 $B > 0$ 。由实验知 $\omega L_1 = R_1$, 相应的频率为 520kHz , 用表 1 的 R_1 可得 $L_1 = 0.088\mu\text{H}$ 。这个 L_1 值约为该样品测量所用样品架及接线可能出现的分布电感的三倍。虽然这样小的电感的精确测量技术上很困难,但至少已可定性证实电导弛豫的存在。

- [1] H. D. Park, D. A. Payne, *Advances in Ceramics*, 1(1981), 242.
- [2] 李景德、庄红、雷德铭、符德胜,科学通报,37(1992),1952.
- [3] 李景德、李家宝、符史流、沈文彬,物理学报,41(1992),155.
- [4] 方俊鑫、殷之文,电介质物理学,科学出版社,(1989).
- [5] C. J. F. Böttcher and Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Vol. II, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1978).
- [6] K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9(1941), 341.

THREE KINDS OF ELECTRIC RESPONSE MECHANISM IN CERAMICS

CHEN MIN LI JING-DE LI XIANG-QIAN FU DE-SHENG
Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275
(Received 21 June 1993)

ABSTRACT

Using the method of time domain and frequency domain dielectric spectrum, the response signals of applied field for grains, intergranular boundary layer, and barrier layer in a ceramics may be dissociated. So as to give the contribution of each mechanism in total resistance and total reactance of a sample. The effect of conductivity relaxation due to hopping conductance of polaron has been observed. This effect makes the impedance of the sample appear with inductance character. The properties of intergranular boundary in three kinds of typical ceramics of zinc oxide, strontium titanate, and barium titanate are compared.

PACC: 7740; 7780