

利用普适介电理论对银/氧化锌复合 材料介电性能的研究^{*}

尹桂来 李建英[†] 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)

(2008 年 1 月 27 日收到, 2008 年 4 月 10 日收到修改稿)

研究了银/氧化锌复合材料的介电特性, 发现其在低频下的频率特性表现出很强的弥散现象, 直流电导相对真交流电导也不可忽略. 利用普适介电理论, 对于频率范围为 10^{-1} — 10^7 Hz, 温度范围为 173—473 K 的实验结果进行了分析. 通过对电导率的标准化处理发现, 不同银含量的样品其介电损耗机理相同, 均属深能级的电子跳跃. 试样的电位梯度 E_{1mA} 随银含量的变化可以通过 α_H 随银含量的变化关系来反映. 实验结果可用普适介电理论得到较好解释.

关键词: 普适介电理论, 介电特性, 氧化锌

PACC: 7740, 7280

1. 引言

氧化锌陶瓷是一种典型的电压敏材料. 银加入氧化锌中的作用已有文献报道^[1-3]. 在这些研究中, 研究者更多地关注银的加入对材料的非线性和 I - V 特性的影响. 在对材料的介电性能进行讨论时, 也简单地忽略了直流电导对其性能的影响, 用 Debye 模型进行论述. 然而我们的研究发现^[4], 在掺杂银的氧化锌复合体系中, 其直流电导相对真交流电导是不可忽略的. 样品的介电性能在低频时呈现出非常强的低频弥散 (low-frequency dispersion) 现象^[5], 因此简单地用 Debye 模型来处理将与真实的结果偏离较大, 甚至得出错误的结论. 针对介质呈现低频弥散的特征, 在一些文献中提出了几个模型来解释. 本文采用 Jonscher 的普适介电理论^[5-11]对银掺杂氧化锌的介电性能进行研究, 实验结果能得到较好的解释.

2. 实 验

为了能更直接地体现 Ag 在 ZnO 中的作用, Ag 作为唯一的添加剂加入 ZnO 中. 采用传统的陶瓷工

艺制备了银质量分数分别为 1%, 5%, 7%, 10%, 20% 的 Ag-ZnO 二元体系的五种样品, 分别记为 Ag1%, Ag5%, Ag7%, Ag10% 和 Ag20%. 银以硝酸银溶液的形式加入, 球磨 4 h, 干燥烘干后在 600℃ 下热处理, 使硝酸银完全分解, 造粒压成密度为 3.3 — 3.4 g/cm³ 的圆片, 在 1200℃ 烧结 2 h, 喷金电极. 在室温下分别测量不同银含量样品的 I - V 特性. 经 HF 酸腐蚀样品表面后, 用 OLYMPUS BX51M 偏光显微镜观察样品表面显微结构. 用德国进口的 Novocontrol 宽频介电温频测量仪测试了频率在 10^{-1} — 10^7 Hz 范围内, 温度在 -100—200℃ 内变化时样品的介电特性. 采用热刺激电流 (thermally stimulated current, 简称 TSC, 日本 SEISAKU-SHD LTD) 方法测试了在 -100—200℃ 内试样的电流, 升温速率为 2℃/min, 采用初步上升法算出其活化能.

3. 实验结果与讨论

3.1. Ag 含量对压敏特性和显微结构的影响

当通过样品的直流电流为 1 mA 时, 样品两端的外加电压 U_{1mA} 与试样的厚度 d 之比称为电位梯度

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50747047)、教育部科学研究重点项目基金(批准号: 105155)和霍英东青年教师基金(批准号: 101059)资助的课题.

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

E_{1mA} . 图 1 为二元体系样品在室温下的电位梯度 E_{1mA} 与银含量的关系曲线.

从图 1 可以明显地看出,样品的电位梯度随银含量的变化总体上是先增大后减小.这主要是由于银含量的增加导致 ZnO 晶粒尺寸变小、样品内部的缺陷浓度变化所引起的^[4],但 Ag7% 样品的结果存在一定误差,这可能是样品分批制备所致.图 2 分别为银含量为 1%、7% 和 20% 三种样品的显微结构图.由图可见,随银含量增大,样品晶粒尺寸减小.当 Ag 含量达到 20% 时,样品内部已形成局部的银颗粒团聚.

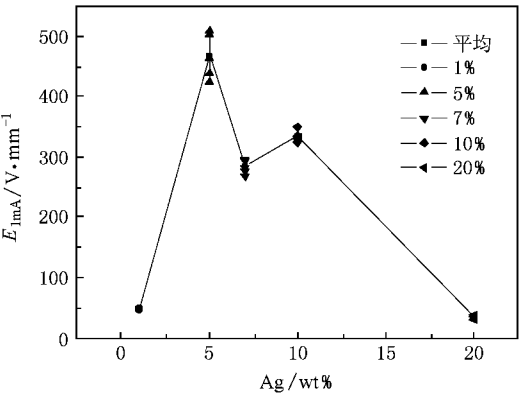


图 1 室温下样品的 E_{1mA} 随 Ag 含量的变化关系

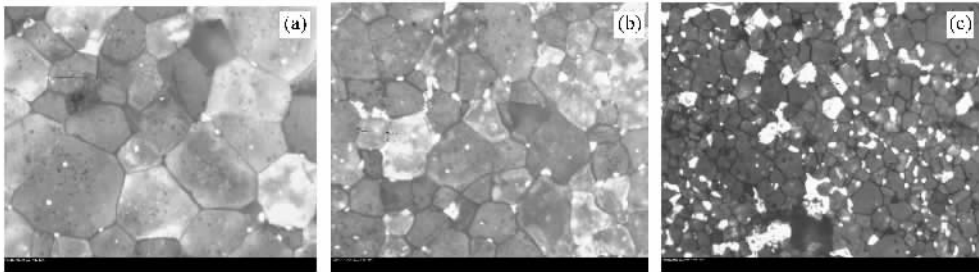


图 2 不同银含量样品的显微结构图 放大倍数均为 2000 × (a) Ag1% (b) Ag7% (c) Ag20%

3.2. Ag 含量对介电性能的影响

图 3 所示为不同样品的介电特性,其中图 3(a) 为不同银含量样品在 293 K 时的电导率与频率的关系曲线.可以看出,不同样品的电导在频率较低时近似为一常数,与频率关系不大,这种现象称为电导的类直流特性.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 Jonscher 的普适理论(universal power law,简称 UPL)来表示,即^[5-11]

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^\alpha \quad (0 < \alpha < 1), \quad (1)$$

其中 σ_0 为直流电导, A 为与温度、载流子浓度有关的常数, α 为 0—1 间的任意数, ω 为角频率.

从图 3(a) 也可明显地看出,不同样品的电导率随银含量的变化相差较大,从而导致不同样品中电导对介电特性产生不同的影响.因此,如果简单地忽略直流电导所起的作用,用传统的 Debye 模型进行讨论,其结果必定与实验结果有较大的偏差.

图 3(b) 和图 3(c) 分别为不同样品的 $\tan\delta$ 及 ϵ'' 随频率的变化关系.由图 3(c) 可看出,不同样品的 ϵ'' 在温度 293 K 时,低频下表现出强烈的弥散现象,

在高频时其弥散现象不如低频强烈且规律性也不强.本文主要针对低频进行讨论. Jonscher 对一百多种直流电导较大的介电材料进行介电性能研究时发现,当介质中存在大量可迁移载流子时,可观察到低频弥散现象,并提出了经验方程,也叫扩散可控松弛模型(diffusion controlled relaxation, 简称为 DCR). 这时介质的复极化系数可表示为^[5-11]

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(\omega) &= \tilde{\epsilon}(\omega) - \epsilon_\infty \\ &= \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \\ &\propto (\omega)^{r-1} \\ &\propto \begin{cases} (\omega)^{r_{lf}-1} & (\omega \ll \omega_p) \\ (\omega)^{r_{hf}-1} & (\omega \gg \omega_p) \end{cases}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 ω_p 为损耗最大值时所对应的角频率, $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 为复介电系数, ϵ_∞ 为样品的光频相对介电常数. $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ 分别为极化系数与极化损耗. 当 $\omega \ll \omega_p$ 时, 定义 $\alpha = \alpha_{lf}$, 为低频所对应的指数; 当 $\omega \gg \omega_p$ 时, 定义 $\alpha = \alpha_{hf}$, 为高频所对应的指数. 在频率足够低时, 交流电导率趋近于直流电导率, $\alpha_{lf} \rightarrow 0$.

假设观察到的动态电导是由载流子的扩散所产生的弛豫极化引起的, 则总电导为

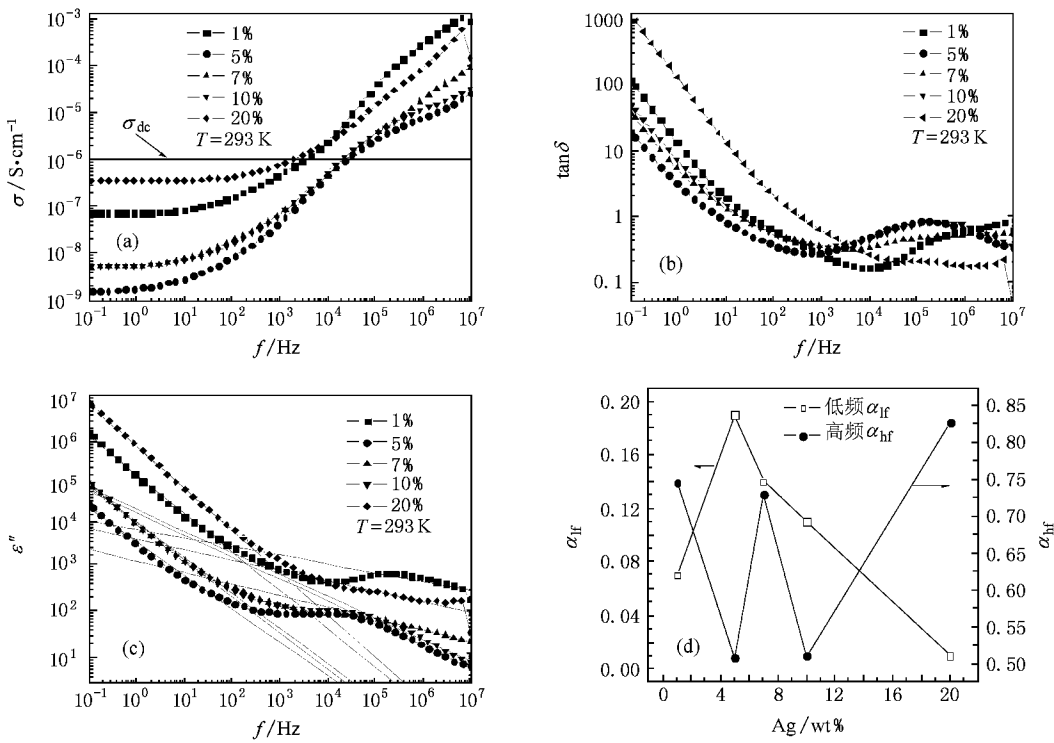


图3 不同银含量样品的介电特性 (a)电导与频率的关系 (b)损耗与频率的关系 (c)频率与损耗因子的关系,(d)不同银含量样品的低频和高频 α 值

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 + j\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega), \tag{3}$$

又 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, 所以 $\sigma'(\omega)$ 又可写成

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + \epsilon_0\omega\chi''(\omega) \propto \omega^\alpha, \tag{4}$$

其中 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.

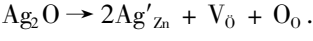
对(2)式虚部求对数可得

$$\lg \epsilon'' \propto (\alpha - 1) \lg f, \tag{5}$$

即 $\lg \epsilon''$ 与 $\lg f$ 成线性关系,其斜率为 $\alpha - 1$,据此可以分别求出 α_{lf} 和 α_{hf} .

图3(d)是根据(5)式对图3(c)进行拟合处理后所得到的 α 与银含量的关系.由图3(d)可以看出,在低频时, α_{lf} 值在0.01—0.19之间,Ag20%时最小约为0.01.由于在低频时,所有样品的 α_{lf} 值均较小,所以在低频时样品的松弛损耗被电导损耗所掩盖,即 $\tan \delta = \gamma(\omega\epsilon_s)$, γ 为样品的电导率, ϵ_s 为直流下样品的介电常数,损耗随着频率的增大单调减小.当银含量低于5%时, α_{lf} 随银含量的增加而增大,银含量超过5%时,随着银含量的增大, α_{lf} 值单调减小.样品的类直流特性在低频下随着银含量的增大先减弱后变得越来越明显.当银含量在1%—5%时,由于银在氧化锌晶粒表面优先与锌离子发生替位反应并

产生一受主能级^[12,13],该能级距价带0.444 eV,属于深受主能级^[12,14],即



带二价正电的氧空位(V_O)很容易得到电子变成一价阳离子或中性氧空位,以受主的形式存在,降低样品中施主密度,使得样品内载流子浓度降低^[15],即 α_{lf} 增大, $E_{1\text{mA}}$ 增大;当银含量在5%—7%时,银在样品中的固溶度达到最大(可能发生在Ag5%,此时 α_{lf} 和 $E_{1\text{mA}}$ 都达到最大值),银从占据替位锌的位置向填隙位置转变.银以填隙离子的形式存在形成施主离子,即发生 $\text{Ag}_\text{Zn}^\times \rightarrow \text{Ag}_\text{Zn}^\cdot + e'$.此时Ag的5s电子的引入也将会对银占据替位锌时引入的氧空位进行补偿^[12],增大样品中载流子的浓度,电导效应相应增大, α_{lf} 和 $E_{1\text{mA}}$ 减小.银含量为某一值时(本文认为发生在Ag7%附近),载流子浓度达到最大.当银含量继续增大时,由于样品中载流子的浓度达到最大,此时晶粒尺寸所起的作用体现出来,从而导致 $E_{1\text{mA}}$ 的增大.当银含量超过10%时,样品中的银大量地偏析在晶界处,形成大量局部导电通路(如图2所示),晶粒内的载流子和晶界中处于浅能级的电子在热激发的作用下成为自由电子,可以很

容易地通过银通路导电而不被一些附加能级所捕获,使得 α_{lf} 和 E_{1mA} 进一步减小.图 1 和图 3 中银含量 7%—10% 时, α_{lf} 和 E_{1mA} 变化规律存在一定的差别,一方面可能由于样品在分批制备过程中引入的不均匀性和测量误差;另一方面也说明晶粒尺寸的作用不如载流子浓度的作用明显.因此,在低频时,随银含量的增大, α_{lf} 和 E_{1mA} 的变化是一致的,即先增大后减小.样品的电位梯度 E_{1mA} 可以用 α_{lf} 与银含量的变化关系来表示.在高频时,如果 α_{hf} 较小,那么电导损耗所起的作用较小,松弛损耗可以表现出来,在介电频谱中出现较为明显的损耗峰,比如银含量为 5% 和 10% 时的结果.由图 3(d) 可以看出,各种银含量条件下均有 $0.5 < \alpha_{\text{hf}} < 1$,根据载流子跳跃的判断依据 $0.5 < \alpha_{\text{hf}} < 1$ ^[7,8],认为样品的介电损耗机制为载流子跳跃机制.如图 4 所示,损耗峰所对应的频率 f_p 随温度的升高服从 Arrhenius 关系

$$f_p(T) = f_0 e^{-E_p/kT}, \tag{6}$$

其中 E_p 为活化能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, f_0 为一常数.

由 (6) 式算出样品的活化能在 0.4—0.5 eV 之间(如图 4)与 TSC 得出的活化能相对应(由 TSC 测量得到 Ag7% 样品的活化能为 0.46 eV,如图 5 所示)属于深能级陷阱,与银替代锌离子后所产生的受主能级的活化能相对应^[12,14].由于氧化锌的载流子主要为电子,所以进一步说明在二元体系中,其损耗机制为深能级的电子跳跃.需要说明的是,当银含量为 20% 时,由于其电导很大,松弛过程不易体现,其活化能的计算可能存在较大误差.

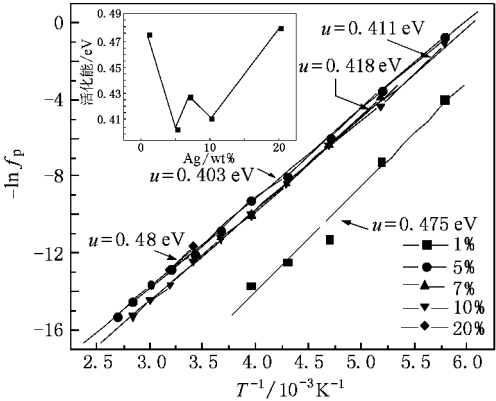


图 4 不同样品的 $-\ln f_p$ 与 $1000/T$ 的关系.内插图为活化能与银含量的关系.

在此基础上进一步研究了温度对样品介电特性

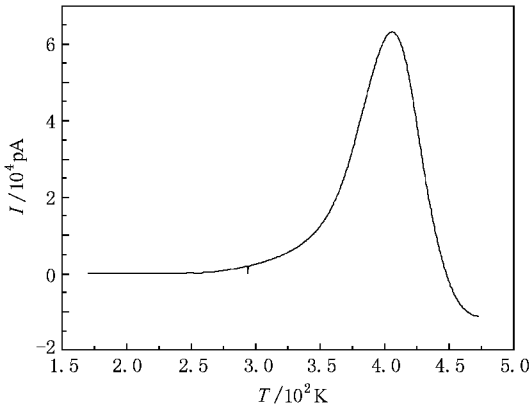


图 5 银含量为 7% 样品的 TSC 图

的作用.图 6(a) 为二元体系银含量为 1% 时实验原始数据 $\lg \epsilon''$ 与 $\lg f$ 的关系,图 6(b) 为其对应的 α_{lf} 与温度的关系.

图 6(a) 显示在低频时,样品的介电损耗 ϵ'' 存在强烈的弥散现象^[5-11] (dispersion phenomena).目前有两种理论来解释所观察到的电气弥散现象^[16],一种认为介质中的载流子跳跃是相互独立的,高频时样品表现出来的松弛过程在低频时被直流电导所掩盖,这种理论的依据是跳跃载流子在高频时能越过其所在的势垒.另一种认为是由移动离子的扩散浓度改变所引起.在低频时,离子的平均移动位移与时间成线性关系,其扩散系数为一常数从而表现为直流特性;在高频时,由于离子受到其附近离子库仑力的影响,离子的平均移动距离与时间不再为线性关系而成为一种弥散关系,从而使得介质的介电性能呈现弥散现象. Jonscher 的普适理论属于第二种.所有样品低频的 α_{lf} 值与温度存在紧密的关系,随温度的升高单调减小,如图 6(b) 所示,说明样品的类直流特性随温度的升高变得更明显.由于样品的直流电导主要由电子受热激发所产生,因此 α_{lf} 又可表征电子的受热激发程度与温度的关系.除银含量为 20% 的样品,其余样品低温 α_{lf} 与高温 α_{lf} 值相差较大.这是因为在低温时样品内的载流子处于“冻结”状态,而银含量为 20% 时,由于试样内已形成大量的导电通路,故而使得低温 α_{lf} 与高温 α_{lf} 值都很小,相差也很小.当然由于 Ag20% 样品中银含量过大,实验得到的 α_{lf} 与 α_{hf} 值与本征值有一定的偏差.从 α_{lf} 与温度的变化关系,可以很明显地看出载流子随温度的升高经历由“冻结”到“解冻”的过程.

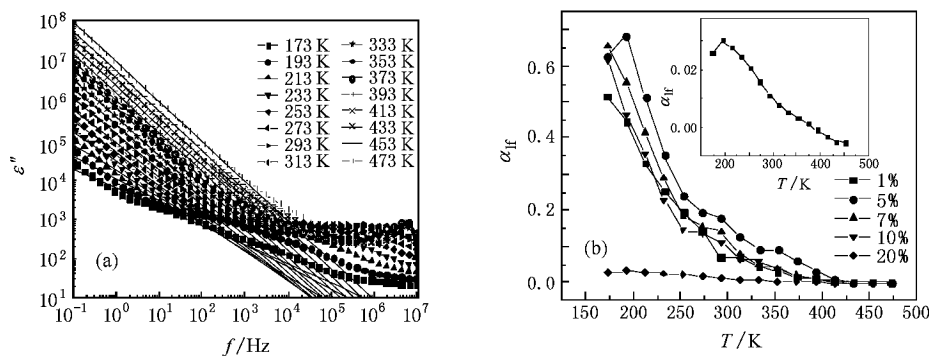


图6 不同温度下样品的介电性能 (a)Ag1% 样品 ϵ'' 与 f 的关系 (b)不同银含量的样品 α_{lf} 与温度的关系,内插图为Ag20%的放大图

3.3. 不同样品介电特性的标准化处理

当方程(2)中的 $\alpha_{lf}=0$ 时,方程(1)可写为^[16]

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + \sigma_0 \omega^a / \omega_p^a, \tag{7}$$

此时方程(1)中 $A = \sigma_0 / \omega_p^a$.方程(7)又可写为

$$\sigma'(\omega) / \sigma_0 = 1 + \omega^a / \omega_p^a. \tag{8}$$

Jonscher 发现同一介质材料的介电频谱在不同温度下的形状基本相同.因此可以将不同温度下的电导曲线通过平移得到单一的电导标准曲线,这样不仅能够更全面的观察到样品的电导性能,更有利于不同银含量样品对比.将电导曲线平移得到标准电导曲线的过程称为电导标准化处理.因此(8)式又可写成

$$\sigma'(\omega) / \sigma_0 = F(1 + f/f_0), \tag{9}$$

其中 f_0 为标准化频率.目前对 f_0 的取值有几种方法,可以参考文献[17—20].这里取 $f_0 = \epsilon_0 \Delta \epsilon / \sigma_0$ ^[19],其中 $\Delta \epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \zeta N (ed)^2 / (3 \epsilon_0 kT)$,因此 $f_0 = \zeta N (ed)^2 / (3 kT \sigma_0)$,其中 ϵ_0 为真空的介电常数, ϵ_s 为样品的静态相对介电常数, ϵ_∞ 为样品的光频相对介电常数, σ_0 为直流电导, N 为载流子密度, ζ 为可动载流子所占的比例, d 为载流子跳跃的平均距离, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.对给定温度 T ,标准化频率 f_0 是 ζ, N, d 的函数,因此 f_0 可以用来表示交流电导的弥散行为.根据(9)式,可以得到室温下不同银含量样品,以及不同温度下不同银含量样品的电导标准化曲线,分别如图7和图8所示.

由图7可以看出,当 $f/f_0 < 10^5$ 时,曲线基本都重合,这是因为电导行为起主要作用.当 $f/f_0 > 10^5$ 时出现一定的分散性,这是因为不同银含量样品中直流电导相差较大,且样品中缺陷的相对浓度发生

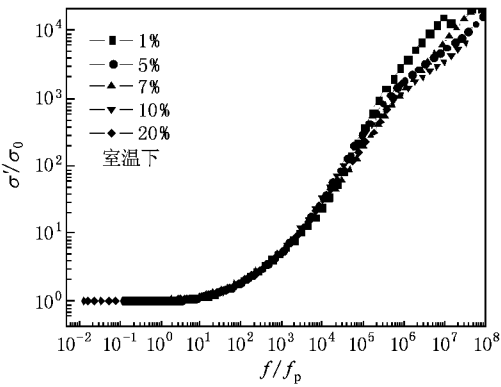


图7 不同银含量样品的标准化曲线

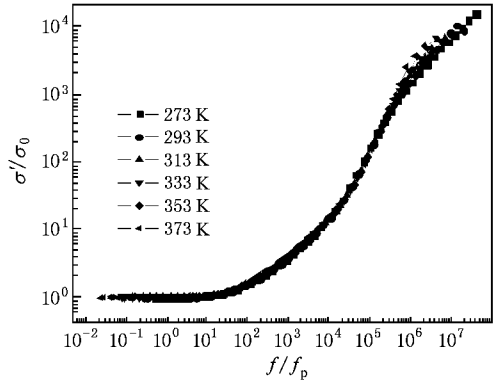


图8 不同温度下Ag1%样品的标准化曲线

变化,导致高频时直流电导所占的比例不一样,从而表现出一定的分散性.电导标准化曲线的这种性质在许多文献中都观察到^[19].总体看来,不同样品的损耗机理是一致的,均为深能级的电子跳跃引起的松弛过程所致.对于相同银含量的样品,通过标准化可以得到单一的电导曲线,如图8所示.因此通过标准化频率 f_0 也可以表示样品在不同温度下的交

流电导弥散行为.

4. 结 论

使用 Jonscher 的普适介电理论能较好地解释掺

银氧化锌复合物中出现的介电现象. 研究发现, 二元体系中的松弛过程为深能级的电子跳跃过程引起, 电位梯度 E_{ImA} 可以用 α_{If} 与银含量的关系来表示. 标准化频率 f_0 可以用来很好地解释样品的交流电导弥散行为.

- [1] Zhou J , Ma F 1998 *Rare Metals* **7** 188
- [2] Zhang F , Qi L Z 2005 *Electron . Components and Mater .* **24** 16 (in Chinese) 张 锋、齐立祯 2005 电子元件与材料 **24** 16]
- [3] Byung D A , Hong S K 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 0930701
- [4] Yin G L , Li J Y , Cheng P F , Li S T 2008 *Rare Metal Mat. & Sci.* **37** 1342 (in Chinese) 尹桂来、李建英、成鹏飞、李盛涛 2008 稀有金属材料与工程 **37** 1342]
- [5] Bak G W , Jonscher A K 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 5505
- [6] Jonscher A K 1999 *J. Mater. Sci.* **17** 3071
- [7] Jonscher A K 1979 *J. Phys. C :Solid State Phys.* **12** 293
- [8] Jonscher A K 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 2037
- [9] Jonscher A K 1998 *J. Mater. Sci.* **17** 1975
- [10] Jonscher A K 2000 *J. Mol. Liq.* **86** 2
- [11] Jonscher A K 1998 *J. Phys. D* **32** R57
- [12] Wan Q X , Xiong Z H 2007 *Chin. J. Semicond.* **28** 696
- [13] Xu J , Zhang Z Y 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2031
- [14] Lee H Y , Ko H J , Yao T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 523
- [15] Fan J W , Robert F 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4795
- [16] Murugaraj R , Govindaraj G 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 107
- [17] Roling B , Happe A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2160
- [18] HENN F , Elliot S R 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **136** 60
- [19] Murugaraj R 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 10065
- [20] Elliot S R 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **166** 29

Study of Ag/ZnO composite material by universal power law ^{*}

Yin Gui-Lai Li Jian-Ying[†] Li Sheng-Tao

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

(Received 27 January 2008 ; revised manuscript received 10 April 2008)

Abstract

The dielectric properties of Ag/ZnO composite material are investigated and a strong low-frequency dispersion phenomenon is found. The experimental results are systematically studied in the frequency range of 0.1—10⁷ Hz and in the temperature range of 173—473 K. By means of normalization of conductivity , it is found that samples with different Ag contents show similar mechanism of dielectric loss , which is suggested as electron jumping between deep levels. In addition , it is also found that the dependence of E_{ImA} on Ag content is similar to that of α_{If} on Ag content , which is a novel result in the research of varistor materials. The results can be fully understood by means of universal power law.

Keywords : universal power law , dielectric property , ZnO

PACC : 7740 , 7280

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50747047) , the Foundation for Key Program of Ministry of Education , China (Grant No. 105155) and the Fok Ying-Tong Education Foundation for Young Teachers in the Higher Education Institutions of China (Grant No. 101059).

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