

ZnO 压敏陶瓷介电损耗的温度谱研究^{*}

成鹏飞^{1)†} 李盛涛²⁾ 李建英²⁾

1) 西安工程大学理学院, 西安 710048)

2) 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 12 月 1 日收到, 2008 年 12 月 30 日收到修改稿)

利用 Novocontrol 宽频介电谱仪在 $-100\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测量了 ZnO-Bi₂O₃ 系压敏陶瓷的介电频谱, 其频率范围为 $10^{-2}\sim 10^6\text{ Hz}$. 研究表明: ZnO 压敏陶瓷特征损耗峰的活化能分别为 0.26 和 0.36 eV. 结合实验条件、理论计算结果及其他现象的分析排除了特征损耗峰源于阴极电子注入、夹层极化和偶极子转向极化的可能. 热刺激电流 (TSC) 谱共出现三个峰, 其中高温峰对应于 TSC 实验加压过程引入的热离子极化, 而中温峰和低温峰对应于介电损耗峰. 在分析的基础上, 提出了 ZnO 压敏陶瓷的特征损耗峰起源于耗尽层内本征缺陷的电子弛豫过程.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 本征缺陷, 介电谱, 热刺激电流

PACC: 7330, 7740, 7340T

1. 引 言

ZnO 压敏陶瓷具有非常优异的非线性 $I-V$ 特性, 被广泛应用于电力系统和电子线路的过电压保护中^[1,2]. 尽管 ZnO 压敏陶瓷的应用已经很广泛, 但对 ZnO 压敏陶瓷电气性能与晶界电子结构之间内在联系的理解却不尽人意, 人们甚至不能解释为什么仅在 ZnO 体系中才能获得如此高的非线性 $I-V$ 特性. 近年来, 随着 ZnO 在光电领域的潜在应用得到世界各国的广泛重视, 人们开始细致地审视 ZnO 的本征缺陷结构, 因为 ZnO 难以 p 型化的根本原因就在于本征缺陷的施主补偿^[3-6]. 我们知道, ZnO 压敏陶瓷的非线性 $I-V$ 特性起源于晶界处的 Schottky 势垒, 而势垒的形成是建立在晶界处缺陷的非均匀分布基础之上的. ZnO 压敏陶瓷室温下的介电谱中, 在 10^5 Hz 附近存在一显著的损耗峰, 该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, 因而该损耗峰被称为特征损耗峰^[7,8]. 既然与配方和工艺无关, 那么特征损耗峰就应该起源于特有结构中的本征缺陷.

由于晶界中过剩氧对晶粒内电子的吸附, 晶粒表面电子耗尽而形成高阻耗尽层. 耗尽层与半导体晶粒形成“壳心”结构, 正是这种特殊结构定性上解

释了 ZnO 压敏陶瓷几乎所有的电气性能^[1]. 不过, 除了“壳心”结构外, 压敏陶瓷中还存在其他微观、宏观结构, 如压敏陶瓷与电极的接触、杂质偏析层与 ZnO 晶粒之间两相的界面等. 这些结构显著影响着 ZnO 陶瓷的电气性能, 并引入介电弛豫过程.

ZnO 晶粒内存在多种本征缺陷, 如锌填隙、氧空位等. 锌填隙可在电场作用下发生迁移, 形成热离子极化. 同时, 这些缺陷可形成电子陷阱, 电子陷阱对电子的发射和俘获过程也将引入介电弛豫^[8]. 有研究表明, ZnO 压敏陶瓷的特征损耗峰就可能与本征缺陷的电子弛豫过程有关.

本文将全面细致地分析 ZnO 压敏陶瓷特征损耗峰的起源结构和起源缺陷, 这对进一步优化 ZnO 陶瓷的电气性能、研究和控制 ZnO 的本征缺陷结构具有重要的科学价值和现实意义.

2. 实 验

本文采用 ZnO 中同时掺杂 Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₂O₃, Cr₂O₃ 和 MnCO₃ 各 0.5 mol% 的六元配方制备试样, 因为六元系试样在结构和性能上与实际产品最接近. 按照传统电子陶瓷工艺制备试样, 试样烧结温度为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h, 最终的样品尺寸为直径 10 mm,

^{*} 西安工程大学博士科研启动基金 (批准号: BS0814) 和国家杰出青年科学基金 (批准号: 50625721) 资助的课题.

[†] E-mail: pfccheng@xpu.edu.cn

高 1 mm. 在试样两端溅射金电极后就可以进行电气性能和介电性能的测量.

测量伏安特性时, 直流电源由 YJ32-2 型晶体管直流稳压器提供, 电流由 HEWLETT-34001A 型电子万用表测量, 电压由胜利 VC9804A 型电子万用表测量. 电击穿后试样的电流-电压特性可以表示为

$$I = (U/C)^{\alpha}, \quad (1)$$

式中 C 为常数. 因此, $\log I - \log U$ 曲线的斜率就是非线性指数.

本文用 Novocontrol 宽频介电谱仪进行介电特性的测量, 测量温度范围为 $-100 \sim 20$ °C, 间隔 30 °C 测试一次频谱, 其频率范围为 $10^{-2} \sim 10^6$ Hz.

为了进一步明确 ZnO 压敏陶瓷特征损耗峰的起源, 本文还采用 Toyo Seiki 型热刺激电流 (TSC) 仪测试了试样的 TSC. 首先将试样升温至 100 °C, 施加大小为 160 V/mm 的极化电场 10 min, 再加压降温至 -80 °C, 然后去除极化电场, 并以 1 °C/min 的速率升温至 180 °C, 同时测量去极化电流的 TSC. 荷电粒子的活化能可根据初期电流上升法获得^[9].

3. 结果及分析

3.1. $I-V$ 特性

从显微结构看, ZnO 压敏陶瓷由半导体晶粒和晶粒表面的绝缘耗尽层 (又称空间电荷区、势垒区或晶界) 组成, 这种“壳心”结构决定了 ZnO 压敏陶瓷的非线性性能. 既然 ZnO 压敏陶瓷的非线性 $I-V$ 特性起源于耗尽层的 Schottky 势垒, 那么通过测量压敏陶瓷的非线性 $I-V$ 特性就可以了解耗尽层是否形成. 试样的 $I-V$ 特性如图 1 所示, 由此可见试样的 $I-V$ 特性呈现显著的非线性, 这说明 ZnO 晶粒表面的耗尽层已形成, 即压敏陶瓷已建立起典型的“壳心”结构.

3.2. ZnO 压敏陶瓷的介电谱

试样在不同温度下的介电谱如图 2(a) 和 (b) 所示. 从图 2 可以看出, ZnO 在室温下 10^5 Hz 处的特征损耗峰在低温下分裂成两个峰, 依据峰值对应频率的高低将这两个峰分别记为 α_H 峰和 α_L 峰. 按照文献 [8] 的方法可求得 α_L 峰和 α_H 峰的活化能分别为 0.36 和 0.26 eV.

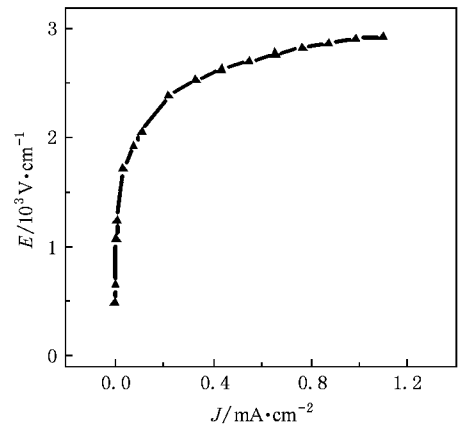


图 1 试样的 $I-V$ 特性

从总体上看, 介电谱中的弛豫过程应包括四种情况^[10].

3.2.1. 电极处空间电荷的弛豫过程

电极处的空间电荷从产生上看包括以下两种: 一是阴极电子的注入, 二是电极材料与 ZnO 压敏陶瓷因为功函数的不同在接触处产生了相应的 Schottky 势垒, 该势垒区中存在大量的空间电荷. 阴极电子的注入机理主要为场发射, 所需电场强度高达 10^8 V/m 左右. 而实际测量介电谱时外加电压仅为 1 V. 如假定 ZnO 晶粒尺寸为 $5 \mu\text{m}$, 耗尽层的厚度在 100 nm 以上^[11], 那么耗尽层的电场不超过 5×10^4 V/m, 所以阴极电子的注入可忽略. 研究表明, Au 与 ZnO 之间不能形成稳定的 Schottky 势垒, 即多次重复后 Au 与 ZnO 之间所形成的 Schottky 势垒将会消失或变化较大^[12]. 为了消除电极与 ZnO 压敏陶瓷接触处 Schottky 势垒对介电谱的影响, 我们采用 Au 电极. 实验发现, 经多次重复测量后介电谱并未发生任何变化. 事实上, 压敏陶瓷常采用其他的电极, 如 Al, Cu 或 Ag, 这些电极均不会影响特征峰的位置, 所以介电谱中的特征损耗峰由 ZnO 压敏陶瓷本身决定.

3.2.2. 多晶陶瓷中多相结构接触处的夹层极化

当两种介质相接触时由于介电常数与电导率的不同而引起自由电荷在界面处积累, 这些积累的自由电荷所引起的极化称为夹层极化. 根据 Maxwell-Wagner 模型, 损耗峰所对应的频率为^[13]

$$f_m = \frac{1}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r\rho_{\text{ZnO}}}\left(\frac{d_0}{t}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

式中, d_0 为晶粒尺寸, t 为耗尽层厚度, ρ_{ZnO} 为 ZnO 晶粒的电阻率. 于是, 损耗峰峰值 $\tan\delta_m$ 可表示为

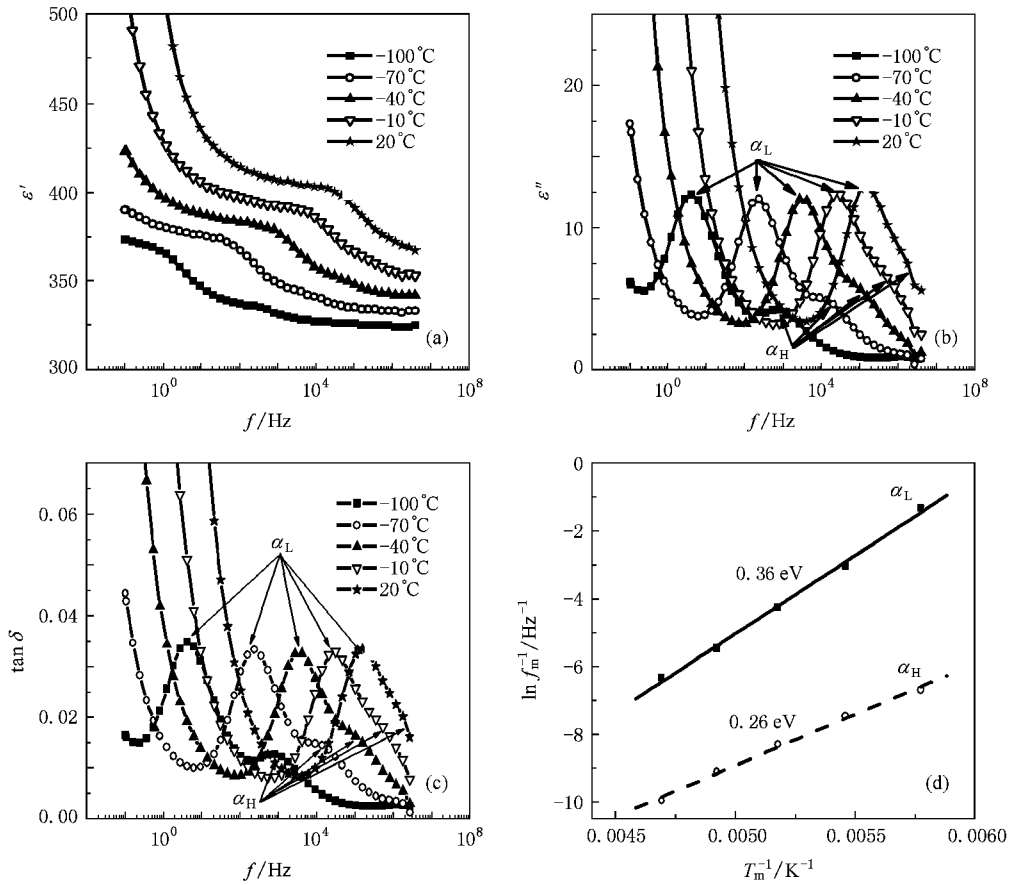


图2 试样在不同温度下的介电谱和活化能 (a) ϵ' (b) ϵ'' (c) $\tan\delta$ (d) 活化能

$$\tan\delta_m = \frac{1}{2} \left(\frac{t}{d_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

取 ZnO 晶粒介电常数 $\epsilon_r = 8.5$, $\rho_{\text{ZnO}} = 1 \Omega\text{cm}$, $d_0/t = 1000$, 可求得 $f_m = 10^9 \text{ Hz}$, $\tan\delta_m = 15$. f_m 和 $\tan\delta_m$ 的理论计算值与图 2 中的实验测量值相差三个数量级以上, 因此特征损耗峰也不可能是 ZnO 晶粒与偏析层间的夹层极化引起.

3.2.3. 偶极分子的转向极化

由于 ZnO 晶粒表面吸附氧对晶粒内电子的吸附, 使 ZnO 晶粒外表面荷负电而内表面荷正电, 正负空间电荷的非均匀分布形成 Schottky 势垒. 在未施加偏压的情况下, 正、负空间电荷中心重合. 当试样两端施加电压后, 由于电压主要施加在反偏侧, 反偏侧 Schottky 势垒将变薄而正偏侧变化不大, 于是空间电荷区的正、负电荷中心发生偏离, 这样空间电荷可等效为宏观偶极子. 根据电荷守恒, 晶粒外负电荷总数必定等于晶粒内正电荷总数. 当 ZnO 压敏陶瓷发生老化后, 由于锌填隙离子从晶粒内向晶粒表面迁移并与荷负电的吸附氧中和, 导致晶粒外的负电

荷和晶粒内的正电荷数量同时下降. 电荷数量的下降将引起损耗峰的下降. 事实恰好相反, ZnO 的特征损耗峰随老化的进行而逐渐增大^[14]. 所以, Schottky 势垒区中空间电荷所构成的等效宏观偶极子也不能解释 ZnO 压敏陶瓷特征损耗峰的起源.

3.2.4. 热离子极化和电子弛豫过程^[15,16]

排除以上三种情况后只剩下两种可能, 即特征损耗峰要么起源于本征缺陷的热离子极化, 要么起源于本征缺陷的电子弛豫过程. ZnO 的本征缺陷中, 最容易迁移的是锌填隙, 而锌填隙扩散活化能约为 0.5 eV ^[17], 与介电谱的结果相差太远. 文献[18,19]指出 ZnO 晶体中因氧空位对电子的俘获和发射产生了 410 nm 波长光的吸收带, 该电子弛豫过程的活化能为 0.35 eV 左右, 这与 α_L 峰所对应的活化能接近. 同时, 一价锌填隙电离成二价锌填隙的电离能为 0.22 eV 左右, 与 α_H 峰所对应的活化能接近. 因此, ZnO 压敏陶瓷的特征损耗峰应起源于锌填隙和氧空位的电子弛豫过程. 考虑到 ZnO 压敏陶瓷耗尽层电阻率是晶粒电阻率的 10^{13} 倍左右^[1], 因此“壳心”结

构的形成有助于抑制直流电导,使本征缺陷的电子弛豫过程引入的介电损耗峰能清楚地显现出来.同时,由于外加电压主要落在耗尽层上,即介电谱主要反映的是耗尽层内的弛豫过程,那么通过对该特征损耗峰的分析就能得到耗尽层内本征缺陷的分布状况.

3.3. ZnO 压敏陶瓷的 TSC

为了进一步证实介电谱中特征损耗峰的起源,图 3 给出了试样的 TSC 谱.从图 3 中可清楚地观察到 TSC 谱中有三个峰,即高温峰、中温峰和低温峰.中温峰和低温峰的活化能分别为 0.36 eV 和 0.26 eV,与介电谱中的两个损耗峰相对应;高温峰的活化能为 0.52 eV,与 0.5 eV 的锌填隙扩散活化能接近,但该峰在介电谱中并没有出现.考虑到 TSC 实验包括高温下加压极化,然后加压降温使极化冻结,最后再升温释放极化三阶段,因此认为 TSC 谱中多出来的峰是由加压极化阶段引入的锌填隙的热离子极化所造成.这样,TSC 实验进一步表明 ZnO 压敏陶瓷的特征损耗峰的确起源于耗尽层内本征缺陷的电子弛豫过程,而非热离子极化.ZnO 压敏陶瓷特征损耗峰的本征缺陷起源的研究为分析 ZnO 本征缺陷结构提供了理论依据,使理论计算本征缺陷结构成为可能.ZnO 本征缺陷具体的理论计算过程及本征缺陷与压敏陶瓷宏观电气性能之间的内在联系将在另文中阐述.

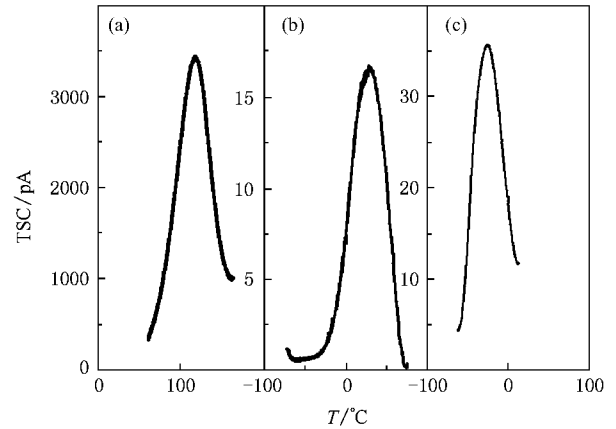


图 3 试样的 TSC 谱 (a) 0.52 eV,(b) 0.36 eV,(c) 0.26 eV

4. 结 论

本文全面考虑了 ZnO 压敏陶瓷介电弛豫的所有可能起源,结合实验条件、理论计算结果和相关分析首先排除了阴极电子注入、转向极化、夹层极化等弛豫过程,然后进一步通过 TSC 谱与介电谱的比较排除了热离子极化,最后结合压敏陶瓷的“壳心”结构和特征损耗峰的特性明确提出 ZnO 压敏陶瓷的特征损耗峰起源于耗尽层内本征缺陷(锌填隙和氧空位)的电子弛豫过程.这样,本文不但为测试 ZnO 本征缺陷结构提供了新途径,还为本征缺陷结构的理论计算提供了理论依据.

- [1] Clark D R 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
 [2] 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]
 [3] Park C H, Zhang S B, Wei S H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073202
 [4] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
 [5] Selim F A, Weber M H, Solodovnikov D, Lynn K G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 085502
 [6] Look D C, Clafin B 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 3
 [7] Levinson L M, Philipp H R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 6142
 [8] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S23 (in Chinese)[李盛涛、成鹏飞、赵雷、李建英 2009 *物理学报* **58** S23]
 [9] Wang L H 1988 *The Theory and Application of Thermally Stimulated in Dielectrics* (Beijing: Science Press) (in Chinese)[王力衡 1988

介质的热刺激理论及其应用(北京:科学出版社)]

- [10] Chen J D, Liu Z Y 1982 *The Physics of Dielectrics* (Beijing: Mechanical Industry Press) (in Chinese)[陈季丹、刘子玉 1982 *电介质物理学*(北京:机械工业出版社)]
 [11] Entage P R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4372
 [12] Kurtin S, McGill T C, Mead C A 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 1433
 [13] Levinson L M, Philipp H R 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 1117
 [14] Eda K, Lga A 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2678
 [15] Mahan G D 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3825
 [16] Kohan A F, Ceder G, Morgan D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
 [17] Thomas D G 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 229
 [18] Santhanam A T, Gupta T K, Carlson W G 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 852
 [19] Simpson J C, Cordaro J F 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 1781

Dielectric loss of ZnO varistor ceramics by variable temperature spectroscopy^{*}

Cheng Peng-Fei^{1)†} Li Sheng-Tao²⁾ Li Jian-Ying²⁾

¹⁾ School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

²⁾ State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 1 December 2008 ; revised manuscript received 30 December 2008)

Abstract

In this paper, the dielectric spectra of ZnO varistor ceramic were measured by Novocontrol wide band dielectric spectrometer in the temperature range of $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and frequency range of 10^{-2} — 10^6 Hz. It is found that the activation energy is 0.26 and 0.36 eV, respectively. After careful analysis of the measurement conditions, quantitative calculation results and other phenomena, three relaxations of cathode electron injection, dipole polarization and interface polarization are discarded. Thermally stimulated current (TSC) has three peaks, of which the higher temperature peak comes from thermionic polarization introduced by TSC itself, and other two peaks correspond to the characteristic loss peaks in dielectric spectra. Therefore, it is concluded that the characteristic loss peaks of ZnO ceramics originate from electronic relaxation of intrinsic defects.

Keywords: ZnO varistor ceramics, intrinsic defect, dielectric spectroscopy, thermally stimulated current

PACC: 7330, 7740, 7340T

^{*} Project supported by the Doctoral Scientific Research Foundation of Xi'an Polytechnic University, China (Grant No. BS0814) and the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scholars of China (Grant No. 50625721).

[†] E-mail : pfcheng@xpu.edu.cn