

ZnO 压敏陶瓷中的本征缺陷*

傅 刚 陈志雄 石 滨

(广州师范学院物理系, 广州 510400)

(1995年1月23日收到)

研究了 ZnO-Sb₂O₃-BaO 系和 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-BaO 系压敏陶瓷的介电损耗因子 D ($\tan \delta$) 与频率 f 的关系, 发现不含 Bi₂O₃ 试样在室温附近出现一新的损耗峰, 峰值频率在 2 MHz 左右, 对应的电子陷阱能级为 0.18 eV, 分析认为是由于本征缺陷 Zn_i⁺ 所致. 设想 Bi 离子对 Zn_i⁺ 的出现有抑制作用, 这与随 Bi₂O₃ 添加剂含量增多, 压敏陶瓷在长期电负电荷下的抗退降性能得到改善的实验事实相一致.

PACC: 7155; 7740; 8120L

1 引 言

对晶界处具有电势垒的 ZnO 压敏陶瓷, 研究其介电谱时发现, 在交变电压测试条件下出现介电弥散现象^[1,2]. 但过去报道的许多是对含有 Bi₂O₃ 添加剂的压敏陶瓷的测试结果, 表明在室温附近测试时, 其介电损耗因子 D ($\tan \delta$) 与测试频率 f 的关系中, 仅在 10⁵ Hz 左右出现一个损耗峰, 并指出此峰值对应的频率 f_{\max} 对组分及工艺是不敏感的, 由于对应的陷阱能级为 0.36 eV (导带底以下), 故一般均认为是由于一次电离氧空位 V_O[•] 本征缺陷所致. 文献[3]曾在 -75 °C 条件下测试, 得到 D - f 关系中有两个损耗峰, 但对第二损耗峰未作解释. 近来文献[4]报道, 对电势垒较高的试样, 在 -5 °C 条件下出现两个损耗峰, 新的损耗峰对应较高的频率 (10⁶ Hz 左右), 相应的陷阱能级为 0.104 eV; 进一步用 Cole-Cole 图方法分析, 将此陷阱能级修正为 0.156 eV, 认为此新的损耗峰由 Zn_i⁺ 引起.

至于对不含 Bi₂O₃ 添加剂的压敏陶瓷, 仅在文献[5]中研究对比了 ZnO-Bi₂O₃ 和 ZnO-BaO 两类试样, 但用的是导纳谱方法 (测量电导 G 与温度 T 的关系), 仅探测到 0.33 eV 的陷阱能级, 归因于 V_O[•], 并认为两类试样中的本征缺陷没有差别.

至于用深能级瞬态谱 (DLTS), 绝热电容瞬态谱 (ICTS) 及导纳谱等方法, 对含 Bi₂O₃ 添加剂压敏陶瓷中陷阱能级的探测, 有些探测对应 V_O[•] 和 Zn_i⁺ 的缺陷能级, 有些则仅探测到 V_O[•] 的缺陷能级, 因此就 ZnO 压敏陶瓷中本征缺陷这一较单纯的问题而言, 情况也仍然不十分清楚. 其中除探测方法及其灵敏度对结果有影响外, 材料的组分、制备工艺等对这些缺陷的出现有何影响, 至今并无十分明确的结论.

本文用介电谱方法 (D - f 关系), 研究了 Bi₂O₃ 添加剂对本征缺陷的影响, 并联系其长

* 国家自然科学基金资助的课题.

期电负荷作用下的抗退降性能进行讨论, 得到一些有意义的结果.

2 实验方法

实验试样为不含 Bi_2O_3 的 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系(试样 A)和含 Bi_2O_3 (1 mol%) 的 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系(试样 B)压敏陶瓷, 此外还含有其他一些改性添加剂. 试样按电子陶瓷工艺在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 条件下烧成, 然后经 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 退火处理.

介电损耗因子 D 的测量用 HP4192A 阻抗分析仪. 由于测量的交变电压主要降落在高阻的耗尽层, 通过此电压对费密能级的调制, 结果由于耗尽层中的深能级 ($>0.1\text{ eV}$) 发射和捕获电子, 导致产生一个电导分量, 当测试频率与发射频率达到谐振时, 这个由于电子跃迁而产生的电导分量有最大值, 相应地损耗也有最大值, 故 D - f 关系曲线上相应会有损耗峰出现. 测量室温附近几个不同温度下的 D - f 曲线, 并遵循德拜弛豫时求活化能的近似公式:

$$U = kT_1T_2 \frac{\ln\omega_{m1} - \ln\omega_{m2}}{T_1 - T_2},$$

可求得相应于损耗峰的陷阱能级深度, 并由此判断缺陷性质.

V - I 特性测量用 HP4140B 微微安培计, 其中在预击穿区以下的以肖特基热发射为主的线段有以下表达式:

$$I = I_0 \exp[-(\varphi_0 - \beta V^{1/2})/kT],$$

测量几个不同温度下的 V - I 曲线, 依据上式可求得试样的电势垒高度 φ_0 .

试样的抗退降性能试验用加速退化方法进行, 试验条件取在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 环境温度下, 加上荷电率为 $0.75\text{ V}_{1\text{mA}}$ 的直流电压, 观测比较不同试样的电流蠕变.

3 实验结果与讨论

图 1 是含 Bi 的试样 B 的 D - f 关系曲线. 室温下仅在 150 kHz 左右频率出现一个介电损耗峰, 并随温度升高向高频方向移动, 对应此损耗峰的陷阱能级为 0.31 eV , 应是来源于一次电离氧空位 V_O^\cdot 本征缺陷, 与已有文献报道一致.

图 2 是不含 Bi 的试样 A 的曲线, 室温下除上述第一个损耗峰外, 在高频端 2 MHz 左右出现一新的损耗峰, 随温度升高, 两个峰均向高频方向移动, 但新的峰移动较慢, 因此两个峰将出现重叠现象. 此新的峰对应的陷阱能级为 0.18 eV . 文献[6]报道 ZnO 晶体中可能存在两类一次电离本征施主 Zn_i^\cdot (0.05 eV) 和 V_O^\cdot (0.5 eV) 以及二次电离本征施主 $\text{Zn}_i^{2\cdot}$ (0.2 eV) 和 $\text{V}_\text{O}^{2\cdot}$ (2 eV), ZnO 压敏陶

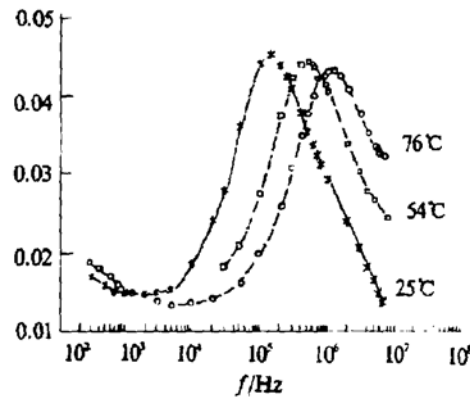


图 1 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系试样 B 的 D - f 关系

瓷中由于含有多种添加剂,因此不可能指望其中出现的陷阱能级会与 ZnO 晶体中那种简单点缺陷的能级完全一致,也不可能指望不同研究者在所用试样的组分及工艺有所差别的情况下,他们所得结果会完全一致.因此,对照用其他方法在 ZnO 压敏陶瓷中已探测到的 Zn_i^{\cdot} 的能级数值^[7],此处的新的损耗峰应是来自于二次电离填隙锌 Zn_i^{\cdot} 本征缺陷.

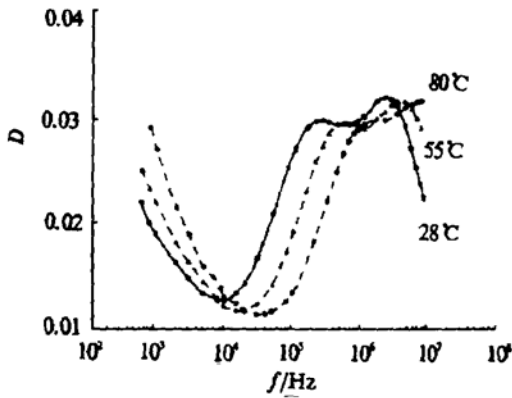


图2 ZnO-Sb₂O₃-BaO 系试样 A 的 $D-f$ 关系

当测试温度进一步升高时,损耗峰变得不明显甚至消失,可能是由于导带中自由载流子这部分的电导损耗增长速度远大于电子跃迁部分,因而由电子跃迁机制引起的损耗峰被掩盖.

对不同 Bi 含量的 ZnO 压敏陶瓷,用加速退化试验方法,得到电流随时间蠕变结果见图 3.可见不含 Bi 的试样电流蠕变最严重,随 Bi 含量增加,电流蠕变减缓,即试样的抗退降能力提高.已知 Bi₂O₃ 添加剂对晶界势垒的形成有很重要作用,电势垒高对改善抗退降能力是有利的,为此比较了

两类试样的晶界势垒高度及电学性能,如图 4 和表 1 所示.可见试样 A 性能仅比试样 B 略差,电势垒高度的少许差别不会是导致抗退降性能有如此大的差别的主要原因.又已知 Zn_i^{\cdot} 的存在是造成电势垒不稳定的主要原因,但也有报道认为电势垒不稳定还与 Zn_i^{\cdot} 有关, Zn_i^{\cdot} 缺陷多则抗退降能力降低^[7].因此,在我们的研究结果中,不含 Bi 试样的抗退降能力差,可归因于 Zn_i^{\cdot} 缺陷浓度大,并由此推测 Bi₂O₃ 添加剂可能对 Zn_i^{\cdot} 缺陷的生成有一定的抑制作用.

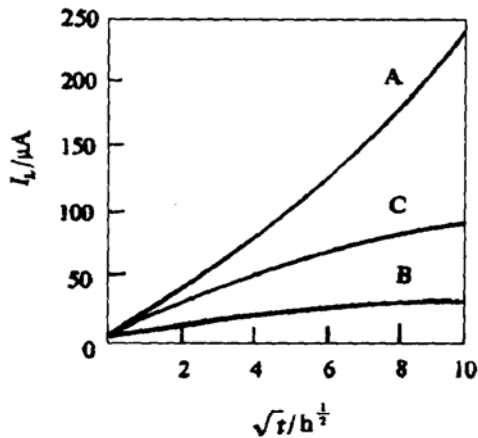


图3 试样 A(不含 Bi₂O₃)、B(1 mol% Bi₂O₃) 和 C(0.5 mol% Bi₂O₃) 的漏电流随时间的蠕变 试验条件: 125 °C; $V_d/V_{1mA} = 0.75$

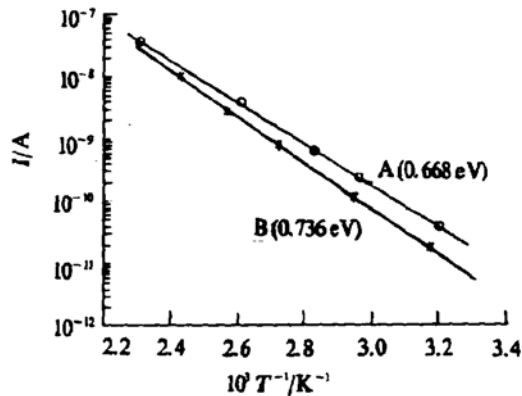


图4 试样 A 和 B 的 $\log I-T^{-1}$ 关系

表 1 试样 A 和 B 的电势垒高度和电学性能(室温)

试 样	压敏电压 V_{1mA}/V	漏电流 $I_L/\mu A$	非线性系数 α	势垒高度 ϕ_0/eV
A	361	0.37	47	0.668
B	198	0.02	69	0.736

4 结 论

1) ZnO 压敏陶瓷中存在的电势垒是导致交变电压作用下出现介电弥散的原因. 测量 $D-f$ 关系, 能有效地探测能级深度小于电势垒高度的陷阱能级.

2) 在室温附近测得的 $D-f$ 关系中, 低频端损耗峰对组分不敏感; 高频端损耗峰与组分有关, 在不含 Bi 的压敏陶瓷中被探测到, 对应 0.18 eV 的陷阱能级, 归因于本征缺陷 $Zn_i^{\cdot\cdot}$.

3) Bi_2O_3 添加剂对 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 的出现可能有一定的抑制作用. 随 Bi_2O_3 含量增加, 压敏陶瓷的抗退降能力提高, 其中 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 缺陷浓度降低起主要作用.

- [1] L. M. Levinson, H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 1117.
- [2] M. Matsuura, H. Yamaoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 1261.
- [3] L. M. Levinson, H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 6142.
- [4] Shr-Nan Bai, Tseung-Yuen Tseng, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 695.
- [5] Y. Shim, J. F. Coradaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1988), 184.
- [6] M. H. Sukkar, H. L. Tuller, *Advances in Ceramics*, eds. by M. F. Yan and H. Heuer (American Ceramic Society, Columbus, OH), **7**(1983), 71.
- [7] A. Rohatgi, S. K. Pang, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 5375.

INTRINSIC DEFECTS IN ZnO VARISTOR CERAMICS

FU GANG CHEN ZHI-XIONG SHI BIN

(Department of Physics, Guangzhou Teachers College, Guangzhou 510400)

(Received 23 January 1995)

ABSTRACT

The relationship between dielectric loss factor D ($\tan \delta$) and frequency for ZnO-Sb₂O₃-BaO and ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-BaO varistor ceramics has been investigated. A new dielectric loss peak was found near by 2MHz at room temperature for the sample in the absence of Bi₂O₃, the corresponding electron trapping level was about 0.18 eV, it was considered that the loss peak resulted from intrinsic defect $Zn_i^{\cdot\cdot}$. It was assumed that the formation of intrinsic defect $Zn_i^{\cdot\cdot}$ was restricted by ion Bi, it was consistent with experimental fact that the degradation properties of varistor ceramics under the long duration load voltage are improved with the increasing amount of Bi₂O₃.

PACC: 7155; 7740; 8120L