

ZnO 压敏陶瓷电导研究的新方法^{*}

李盛涛[†] 杨 雁 张 乐 成鹏飞

(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 3 月 5 日收到, 2008 年 5 月 14 日收到修改稿)

在 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内研究了 ZnO-Bi₂O₃ 二元、ZnO-Bi₂O₃-MnO 三元以及商用 ZnO 压敏陶瓷的 I - V 特性. 研究发现: 二元试样电导由散射电导串联构成; 三元试样电导由热电子发射电导混联构成; 商用试样电导由热电子发射电导和隧道效应电导并联构成. 对整个电流范围内的电导拟合表明: 通过同一温度下电导分量同电流的关系, 可以计算出该部分电导对应的非线性指数. 在商用试样中, 隧道电流产生的非线性指数为 33, 与实测值接近; 该隧穿分量在小电流区也存在, 且在低温下表现地更为明显.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, I - V 特性, 导电机理

PACC: 5225M, 7220

1. 引 言

自 1971 年 Matsuoka 提出标准五元配方^[1]以来, ZnO 压敏陶瓷导电过程及非线性的起源引起了学者们的极大关注. Matsuoka 首先提出空间电荷限制电流模型, 解释 ZnO 压敏陶瓷的高非线性^[1]. 而 Levinson 和 Philipp 则按照电流的大小将压敏陶瓷的导电机理明确地分为预击穿区的 Schottky 热电子发射机理^[2,3]及击穿区的隧道击穿机理, 并合理解释了压敏陶瓷在击穿区的高非线性及击穿电压几乎不随温度变化等实验事实^[4,5]. 随后关于 ZnO 压敏陶瓷导电机理的研究, 几乎都沿用了这种将 I - V 曲线分为预击穿区和击穿区的思路^[6-12]. 现有的 ZnO 压敏陶瓷低温电学特性研究^[6,13], 目的主要在于分析 I - V 曲线的温度系数或研究交流特性, 并没有通过温度的角度直接研究导电机理. 由于配方、工艺等原因, 压敏陶瓷中普遍存在晶粒尺寸及晶界化学、物理结构的非均匀分布现象^[14], 这必然引起不同试样, 甚至同一试样不同区域导电机理的不同. 宏观电导是各种导电机理共同作用的结果, 由于不同的导电机理对温度的响应不同, 因而可以利用电导随温度的变化将各种导电机理加以分离, 揭示 ZnO 压敏陶瓷显微结构和导电机理的多样性.

本文在 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 测量了三种配方 ZnO 压敏陶瓷样品的 I - V 特性, 得到电导随温度变化的曲线, 按照不同的导电机理, 将同一电流下电导与温度的关系分离; 计算了不同导电机理所对应的非线性指数. 实验发现: 对于商用试样, 用传统的导电机理可以解释, 但对于其他体系则还需考虑其他导电机理. 本文的研究对于分析和进一步控制压敏陶瓷的导电机理具有一定的指导意义.

2. 实 验

2.1. 试样的制备

采用传统的陶瓷制备工艺, 以分析纯的 Bi₂O₃, MnO 为原料, 根据所需的化学计量球磨混合均匀后干燥. 将干燥后的粉料装入刚玉坩锅中, 升温至 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 0.5 h 预烧. 将预烧后的料球磨后过 100 目筛, 然后与 ZnO 主料混合, 经手工造粒后压制成型片状生坯. 生坯在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h, 然后把端面打磨光, 烧 Ag 电极. 最后获得直径为 10 mm, 厚约 1 mm 的试样. 本文使用了三个配方, A 试样的配方为 99.5 mol% ZnO 和 0.5 mol% Bi₂O₃, B 试样的配方为 98.9 mol% ZnO, 0.5 mol% Bi₂O₃ 和 0.6 mol% MnO. C 试样为溅射铝电极的商用 ZnO 压敏陶瓷, 其中 ZnO

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号 50625721)资助的课题.

[†] E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

和 Sb_2O_3 的摩尔比分别为 97 mol% 和 1 mol% , Bi_2O_3 , CoO , MnO 和 Cr_2O_3 均为 0.5% mol.

2.2. 试样的电性能测试

在温控箱(DELTA9023)中,从 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 测量 A , B , C 三个试样的 I - V 特性,即电流从 $0.1\text{ }\mu\text{A}$ 到 1 mA 范围内对应的电压值.计算试样的非线性指数 $\alpha = \log(I_1/I_2) / \log(U_1/U_2)$,其中 I_1 和 I_2 分别为 1 和 0.1 mA , U_1 和 U_2 分别为 I_1 和 I_2 对应的电压. $0\text{--}90\text{ V}$ 的直流电压由 WJ10001D 型直流稳压电源提供, 90 V 以上直流电压由 WWL-LDG 型精密线性高压直流稳压稳流电源提供,用精度为 $0.01\text{ }\mu\text{A}$ 的 HEWLETT-34001A 型电子万用表测量电流,用精度为 0.01 V 的胜利 VC9804 型电子万用表外接法测量电压.

3. 结果与讨论

3.1. I - V 特性

图 1 为 A , B , C 三个试样在 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ — $100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的 I - V 特性曲线.从图 1 可以看出,虽然三个试样的 I - V 特性皆出现非线性,但各试样 I - V 特性受温度的影响有很大差别.对于 A 试样,伏安曲线在整个测量温度内不随温度发生移动,当电流大于 $0.6\text{ }\mu\text{A}$ 时,电压随温度升高稍有上升;而 B 试样在整个电流区域,电压均随温度降低而逐渐升高;C 试样在高温下的预击穿区电压较小,且随温度降低而升高,击穿区电压几乎不随温度变化.另外,三个试样非线性指数也不相同, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 A 试样的非线性指数 4.0,而 B 和 C 试样的非线性指数分别为 10.3 和 43.5.

3.2. 电导-温度特性

取同一个电流不同温度下的一系列电压值 U , 经过 I/U 的计算得到电导值 γ .结果表明:对于每个试样而言,在各个电流值下计算得到的电导随温度的变化规律不受所选电流值的影响.取电流为 $6\text{ }\mu\text{A}$ 时为例,此时电导与温度的关系如图 2 所示.从图 2 可以看出:对于 A 试样,电导随温度下降而升高,其电导值相对较大;而 B 和 C 试样的电导均随温度下降而下降,且 B 试样的电导大于 C 试样的电导.

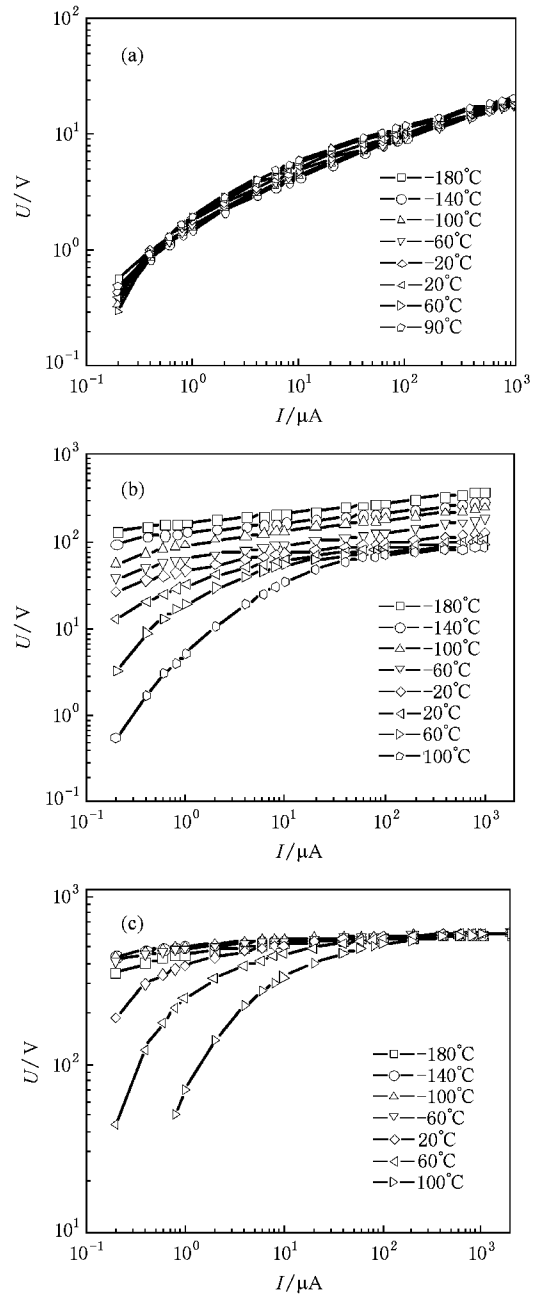


图 1 三个试样从 $-180\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的 I - V 特性曲线 (a) A 试样 (b) B 试样 (c) C 试样

3.3. 电导-温度关系的数据拟合

图 3 为三个试样的电导-温度关系拟合的结果,为了直观起见,其中 A 试样为电阻随温度的变化曲线.

A 试样在整个温度范围内电导较大,由半导体物理知识可知,此时电导随温度的变化主要取决于不同散射机制下载流子迁移率随温度的变化.散射机制及其与温度的关系为电离杂质散射 $\mu_i \propto T^{3/2}$ 、

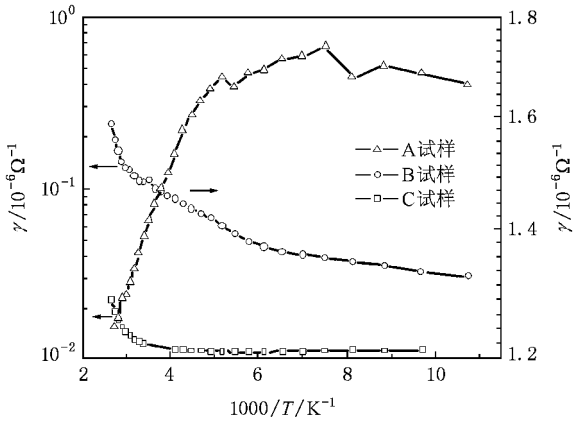


图 2 三个试样在电流为 6 μA 时电导与温度的关系曲线

不随温度变化的中性杂质散射 (μ_d 为常数) 以及离子晶体中因正负电荷区域产生附加的势场而产生的光学波散射 $\mu_o \propto [e^{h\nu/k_0 T} - 1]^{-1}$ 即可表示为

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_d} + \frac{1}{\mu_o} \quad (1)$$

另外, 声学波散射在低温时也有一定影响, 但相比之下该作用很小, 在此忽略不计。

由于在载流子数不变的情况下, 迁移率与电导率成正比, 电导与迁移率也成正比, 所以对于电导有以下的表达式:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_d} + \frac{1}{\gamma_o} = \frac{1}{AT^{3/2}} + \frac{1}{B(\frac{c}{e^T} - 1)} + \frac{1}{D} \quad (2)$$

由于这是串联的关系, 为了直观地显示可以把它们画为相应的等效电路, 如图 3 (a) 的内插图所示。A 试样在电流为 8 μA 时 $1/\gamma-T$ 的数据拟合结果也显示在图 3 (a) 中, 其中 $A = 1.4 \times 10^{-2}$, $B = 1.0$, $C = 575$,

$$D = 2.3, \frac{1}{\gamma'} = \frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_d} + \frac{1}{\gamma_o}$$

ZnO-Bi₂O₃ 二元体系是由半导电的 ZnO 晶粒和晶粒交界处的 Bi₂O₃ 相构成。电导与温度的关系等效为三个电阻串联。所以, 在晶界处尚未形成 Schottky 势垒或势垒高度很低, 不表现出对电子传导的阻碍作用。Bi₂O₃ 在晶界处以无序的状态存在, 且多数表现为未电离的杂质。高温下, ZnO 晶粒内的光学波散射也对整体电阻产生一定的影响。

B 试样的电导在整个温度范围内均小于 $10^{-6} \Omega^{-1}$, 主要由热电子发射产生, 包括四个部分, 即可表示为

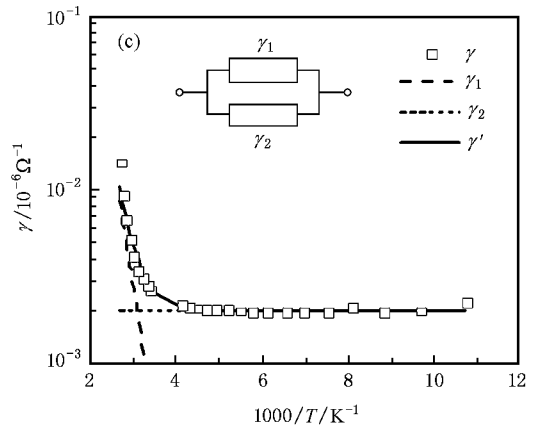
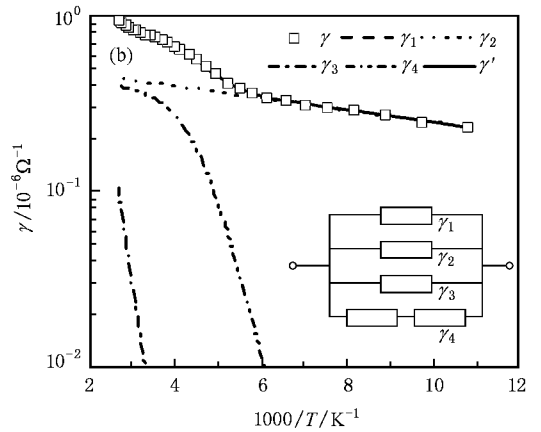
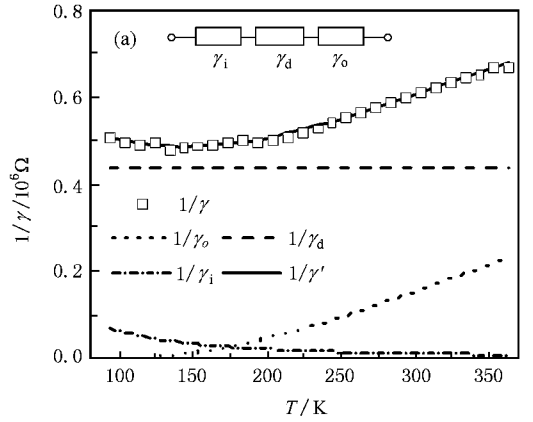


图 3 三个试样电导与温度的关系拟合结果 (a) A 试样 (8 μA), A 试样为对电阻的拟合 (b) B 试样 (60 μA) (c) C 试样 (1 μA)

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 \\ &= A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}} + A_3 e^{-\frac{B_3}{T}} + \frac{A_4}{A_1 e^{\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{\frac{B_2}{T}}} \end{aligned} \quad (3)$$

这等效于四个电导并联, 如图 3 (b) 的内插图所示。

B 试样在电流为 60 μA 时 $\gamma-1000/T$ 的数据拟合结果如图 3 (b) 所示, 其中 $A_1 = 3.3 \times 10^{-5}$, $B_1 = 2.2$

$\times 10^3$, $A_2 = 0.5$, $B_2 = 79.2$, $A_3 = 2.5 \times 10^3$, $C_3 = 3.8 \times 10^3$, $A_4 = 0.3$, $\gamma' = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4$. 由于 γ_1 的值太小, 在图 3(b) 的坐标中没显示.

ZnO-Bi₂O₃-MnO 三元体系由半导电的 ZnO 晶粒和以 Bi₂O₃ 为主的晶间层构成, MnO 能部分溶入晶粒和晶界. 电导与温度的关系等效为四个电阻并联. 在低温区主要表现为 γ_2 , 高温区主要表现为 γ_4 . γ_3 在高温区也起一定的作用, 但是较 γ_4 的作用小, 且随温度降低迅速下降, γ_1 的作用很小. 这几部分电导都符合 Schottky 热电子发射的规律, 即电导与温度的负指数关系, 只是势垒高度不同. 这里认为是因为晶界处 Bi₂O₃ 和 MnO 的浓度不同, 表面态也不同, 形成不同形状和位置的势垒^[16-18]. γ_2 对应的势垒高度最低, 低温下主要表现出越过该势垒的电导, 高温区电子通过 γ_1 和 γ_2 对应的串联势垒占的比例较大, 这部分电导占主导, 此时越过 γ_3 对应势垒的电导也起一定的作用.

C 试样在整个温度范围内电导很小, 由热电子发射分量 $Ae^{-B/T}$ 和不随温度变化的隧道电流分量 C 组成, 即

$$\gamma = Ae^{-\frac{B}{T}} + C. \quad (4)$$

这等效于两个电阻并联.

C 试样在电流为 1 μ A 时 $\gamma-1000/T$ 的数据拟合结果如图 3(c) 所示, 其中 $A = 135$, $B = 3.6 \times 10^3$, $C = 2.0 \times 10^{-3}$, $\gamma' = \gamma_1 + \gamma_2$.

以上各式中, γ 为电导, T 为温度, A, B, C 均为常数, 且活化能 $E_{ai} = B_i k_B$ (k_B 为玻尔兹曼常数).

ZnO 五元体系由半导电的 ZnO 晶粒和晶间的富铋相层构成, 晶间层的导通通常发生在最薄处, 此处观察不到明显的晶界偏析杂质离子, 偏析层的厚度仅相当于几个原子层厚^[19].

电导与温度的关系等效为两个并联电阻. 在任何一个电流下, 低温下主要表现为隧道电流电导, 高温下热电子发射的作用逐渐表现出来. 热电子发射的活化能为 0.31 eV, 在整个电流范围内保持不变, 隧道电流几乎不随温度变化. 在整个电流范围内热电子发射对应的电导随电流增大稍有升高, 隧道电流电导随电流升高而增大. 大电流下隧道电流电导占的比例增大, 与以前的学者们提到的高场强区隧道击穿相符^[2, 10, 12]. 这里需要强调的是, 隧道电流在低场强区也存在, 特别是在低温下表现得很明显, 只是高温下隧道电流的作用被热电子发射掩盖了一部

分. 所以, 在 ZnO 五元体系中, 由于杂质聚集比较集中, 形成一个势垒高度较高的背靠背双 Schottky 势垒, 且势垒较薄, 能发生 Fowler-Nordheim 隧道效应, 在低温下表现得更明显. 其他电流下的数据拟合结果也符合较好, 充分说明了公式选取的正确性.

3.4. 电导分量与 ZnO 的非线性

图 4 为三个试样 20 $^{\circ}$ C 时各部分电导随电流变化关系及幂函数拟合曲线. 对于 A 试样, 三部分电导随电流的变化都较好地符合幂函数关系, 拟合得到 γ_0, γ_d 和 γ_i 的指数分别为 -1.01, -0.66 和

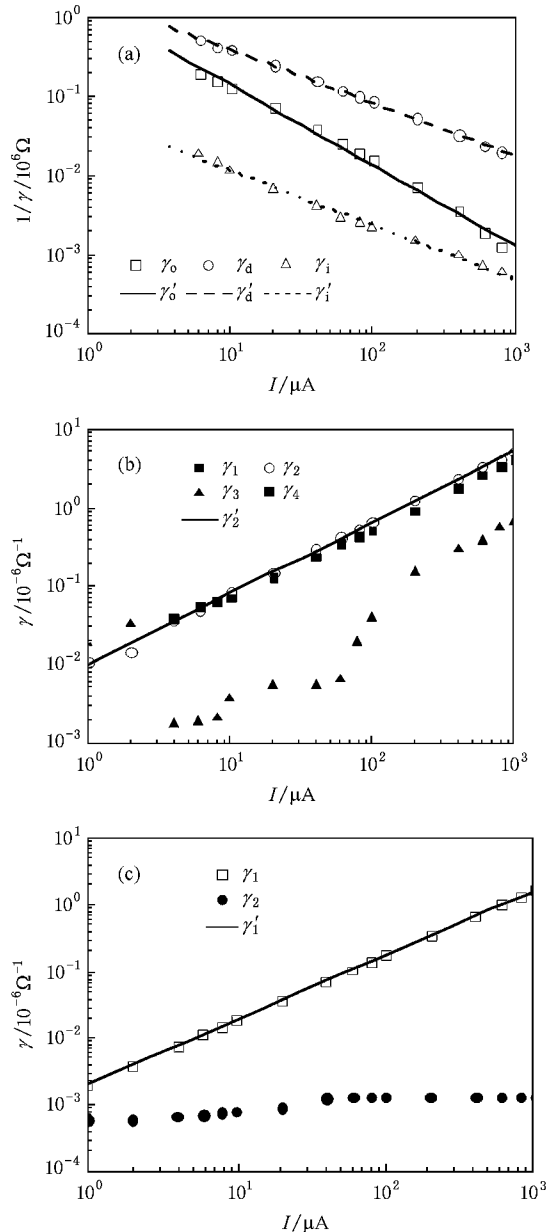


图 4 三个试样 20 $^{\circ}$ C 各部分电导随电流变化关系及幂函数拟合曲线 (a) A 试样 (b) B 试样 (c) C 试样

-0.69. 而对于 B 试样, 只有 γ_2 随电流的变化符合幂函数关系, 指数为 0.90. 对于 C 试样, 只有 γ_1 随电流的变化符合幂函数关系, 指数为 0.97.

由于 $\gamma = I/U$, 若电导随电流符合幂函数关系, 则

$$\gamma = aI^b. \quad (5)$$

将电流电压的非线性经验公式 $I = kU^\alpha$, 代入(5)式可得

$$\alpha = 1/(1 - b).$$

同理, 对于 A 试样, 若 $1/\gamma = aI^b$, 则可得

$$\alpha = 1/(1 + b).$$

这里, a, b, k_B 均为常数, α 为非线性指数, γ, I, U 分别为电导、电流和电压.

由此可以计算得到: 对于 A 试样, γ_0, γ_d 和 γ_i 对应的非线性指数分别为 -100, 2.9 和 3.2; 对于 B 试样, γ_2 对应的非线性指数为 10; 对于 C 试样, γ_1 对应的非线性指数为 33.3.

结果表明: A 试样中, 光学波散射对应的非线性指数为负, 即抑制非线性的产生. 由电离杂质散射和中性杂质散射的共同作用, A 试样表现出来的非线性指数应在 3 左右, 与实测的 4 较为接近. B 试样中, 只有 γ_2 表现出一定程度的非线性, 其值为 10, 也与实测值 10.3 接近. C 试样中隧道电流表现出的非线性指数为 33.3, 与实测值 43.5 接近. 与其他机理相比, 隧道电流表现出的非线性指数最高, 这也是五元配方具有很好压敏特性的原因. 另外, 这里的实测非线性指数是根据经验公式, 通过电流为 1 和 0.1 mA 两点的电压电流值计算得到, 与在整个电流

范围内的拟合计算值之间存在一定误差是可以接受的. 其他温度下也能得到相似的结果, 在此处不逐一列出.

4. 结 论

在 -180 °C—100 °C 的温度范围内, 测量了三种配方 ZnO 压敏陶瓷的 $I-V$ 特性. 结果表明: A 试样的 $I-V$ 特性曲线在整个测量温度内不随温度发生移动; B 试样在整个电流区域电压均随温度降低而升高, 而 C 试样在高温下的预击穿区电压较小, 且随温度降低而升高, 击穿区电压几乎不随温度变化. 另外, C 试样非线性指数最高, B 试样次之, A 试样最低.

通过实验数据计算得到电导-温度关系, 并分别根据半导体载流子迁移率、热电子发射和隧道电流随温度的变化, 选取恰当的公式, 对三个试样的电导-温度关系进行数据拟合. 结果表明: ZnO-Bi₂O₃ 二元体系, 电导与温度的关系可以等效为三个电阻串联, 分别对应于电离杂质散射、中性杂质散射和光学波散射电导; ZnO-Bi₂O₃-MnO 三元体系, 电导与温度的关系等效为三个电阻混联, 对应于不同势垒高度的 Schottky 热电子发射电导; 在商用 ZnO 压敏陶瓷中, 电导与温度的关系等效为隧道电流电导和热电子发射电导并联. 这里的 Fowler-Nordheim 隧道效应, 即使在低场强区仍能发生, 在低温下表现得更明显.

最后, 根据同一温度下各电导分量与电流的关系, 计算出其对应的非线性指数, 与实测数据相符.

- [1] Matsuoka M 1971 *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** 736
 [2] Philipp H R, Levinson L M 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 3206
 [3] Philipp H R, Levinson L M 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 1621
 [4] Levinson L M, Philipp H R 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 75
 [5] Levinson L M, Philipp H R 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1332
 [6] Morris W G 1976 *J. Vac. Sci. Technol.* **13** 926
 [7] Emtage P R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 43724383
 [8] Levine J O 1975 *CRC Crit. Rev. Sol. Stat. Sci.* **5** 497
 [9] Eda K 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2964
 [10] Mahan G D, Levinson L M, Philipp H R 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2799
 [11] Einzinger R 1979 *Appl. Surf. Sci.* **3** 390
 [12] Xu C X, Jiao X L, Liu F Y 1986 *J. Xi'an Jiaotong Univ.* **20** 37 (in Chinese) [徐传骥、焦兴六、刘辅宜 1986 西安交通大学学

报 **20** 37]

- [13] Levinson L M, Philipp H R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 6142
 [14] Cheng P F, Li S T, Alim M A 2007 *Phys. Stat. Sol. A* **204** 887
 [15] O'Dwyer J J 1973 *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* (Oxford: Clarendon Press) p53
 [16] 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]
 [17] Alim M A, Li S T, Liu F Y, Cheng P F 2006 *Phys. Stat. Sol. A* **203** 416
 [18] Li S T, Zou C, Liu F Y 2004 *Insulators and Surge Arresters* **197** 17 (in Chinese) [李盛涛、邹晨、刘辅宜 2004 电磁避雷器 **197** 17]
 [19] Leamy H J, Pike G E, Seager C H 1982 *Grain Boundaries in Semiconductors* (New York: Elsevier) p381

A new method for investigating the conduction of ZnO-based varistor ceramics^{*}

Li Sheng-Tao[†] Yang Yan Zhang Le Cheng Peng-Fei

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

(Received 5 March 2008 ; revised manuscript received 14 May 2008)

Abstract

The I - V characteristics of ZnO-Bi₂O₃ , ZnO-Bi₂O₃-MnO systems and commercial ZnO varistor ceramics were measured at temperatures in a wide range of $-180\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. It was found that experimental conductance-temperature curves under various currents can be theoretically reproduced by calculating conductance in parallel or series for mechanisms such as scattering mechanism , thermionic emission and tunneling effect. It was found that if the relation between a single-mechanism conductance and temperature obeys the exponential law with an exponent a little less than 1 , then this mechanism will give rise to a high nonlinear exponent. The nonlinear exponent due to tunneling effect was 33 , which was similar to the measured value of 43 for commercial ZnO varistor ceramics. This tunneling effect is active even at low electric field , especially in low temperature region.

Keywords : ZnO-based varistor ceramics , I - V characteristics , conduction mechanism

PACC : 5225M , 7220

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50625721).

[†] E-mail : sli@mail.xjtu.edu.cn