

ZnO 压敏陶瓷的介电谱*

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)

(2012 年 1 月 20 日收到; 2012 年 3 月 16 日收到修改稿)

在 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内、 0.1 Hz — 0.1 MHz 频率范围内测量了 ZnO 压敏陶瓷的介电频谱, 发现可以采用电导率谱低频端的类直流特性来表征晶界 Schottky 势垒的电子运输过程, 获得的 Schottky 势垒高度为 0.77 eV . 基于背靠背双 Schottky 势垒模型, 提出当存在直流偏压时, 势垒高度将随直流偏压线性增大. 基于此势垒模型计算了 ZnO 压敏陶瓷单晶界的直流偏压大小, 进而计算出晶粒平均尺寸为 $6.8\text{ }\mu\text{m}$, 该理论值与通过扫描电子显微镜断面照片获得的测量值的偏差在 5% 以内. 可见采用介电谱不但可以获得势垒高度实现电气性能表征, 还能获得晶粒尺寸实现显微结构的表征.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 介电谱, Schottky 势垒, 显微结构

PACS: 73.30.+y, 77.22.Gm

1 引言

ZnO 多晶陶瓷具有极其优异的非线性性能, 该非线性来自于 ZnO 陶瓷的“壳-心”式结构, 即半导化的晶粒及晶粒表面绝缘化的耗尽层^[1-4]. 这种“壳-心”式结构代表了绝大多数多晶陶瓷的最基本的结构特征, 如巨介电常数 CCTO 陶瓷^[5,6]、高介电常数-压敏 SrTiO₃ 陶瓷^[7,8] 等, 因此 ZnO 压敏陶瓷结构与性能之间关联性的研究对于其他类似陶瓷具有重要的借鉴意义.

ZnO 压敏陶瓷的宏观性能主要包括直流 I - V 特性、交流介电特性及瞬态冲击特性. 目前, 这三种宏观特性的测量基本上是相互独立的, 如通过 I - V 曲线获得低场直流特性, 通过介电谱获得低场交流特性, 通过 $8/20\text{ }\mu\text{s}$ 电流脉冲获得强场瞬态特性等. 同时, 结构的测量包括显微结构、点缺陷结构及晶界电子结构三个层次, 这三者的测量也是相互独立的, 如显微结构往往凭借扫描电子显微

镜 (SEM) 断面照片来获得晶粒尺寸, 点缺陷的测量主要是凭借光谱、深能级瞬态谱、扩散等动态过程获得的活化能加以区分, 晶界电子结构主要是通过 C - V 特性来获得势垒高度、界面态密度和施主浓度. 目前的这种研究现状既不能将建立于同一种结构的不同宏观性能统一起来, 也不能将不同层次显微结构的内在联系建立起来.

对于相互无关的测试, 其实验测量误差难以进行统一评估, 更不用提误差的积累效应, 如首先通过 I - V 特性测量势垒高度, 然后再将势垒高度测量值用于晶界电子结构及点缺陷浓度的计算^[2]. I - V 特性一般在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测量, 并依据热电子发射机理来计算势垒高度^[9,10]. 可实际上, 该温度范围内的电流机制并非完全是热电子发射电流 (见正文及文献 [9]), 而且在选取 $\ln j$ - $E^{1/2}$ 曲线上线性部分时存在较大的人为因素, 导致势垒高度的测量误差较大, 甚至连势垒高度测量值到底是偏大还是偏小也难以评估, 于是通过势垒高度计算出的晶界电子结构和点缺陷浓度的误差就更难

* 陕西省教育厅科研专项 (批准号: 12JK0434)、西安工程大学博士科研启动基金 (批准号: BS0814) 和国家自然科学基金 (批准号: 50977071, 50972118) 资助的课题.

† E-mail: pfcheng@xpu.edu.cn

以定量估算了。

近年来,介电谱技术得到了广泛而深入的发展,如通过介电谱表征 ZnO 压敏陶瓷的点缺陷结构^[1,3,4]、晶界电子结构^[2]等。介电谱是一种简便、快捷、无损的测试手段,其直接测量目标为试样在外施交变电场作用下的宏观介电特性。由于交流特性本身就包含了直流特性,试样宏观的介电特性本身就反映了不同层次显微结构的信息,因此仅通过介电谱这一种实验手段就能同时测量各种宏观性能及各层次的显微结构,这将对于深入研究结构-性能之间的关联奠定坚实的理论基础。

本文将通过介电谱来表征 ZnO 压敏陶瓷的直流特性,并根据结构与性能之间的关联分析 ZnO 压敏陶瓷的显微结构。本文的工作无论对于非均匀结构材料的研究,还是对于将介电谱作为普适化工具进行的标准化研究都具有重要的科学意义和实用价值。

2 实验

依据传统固相电子陶瓷工艺制备 ZnO 压敏陶瓷试样,即先将 Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₂O₃, Cr₂O₃, MnCO₃ 等添加剂各 0.5 mol% 充分混合,然后与主料 ZnO 混合球磨 20 h,干燥、造粒后压制成圆片状生坯。生坯在 1150 °C 下烧结 2 h,经端面打磨后喷金制备 Au 电极,最终得到直径为 10 mm,厚 1.8 mm 的试样。

试样的介电谱采用 Novolcontrol 介电谱仪测量,测试温度范围为 -160 °C—200 °C,每 10 °C 测量一次频谱,频谱的频率范围为 0.1 Hz—0.1 MHz。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 压敏陶瓷晶界势垒高度的介电谱表征

描述单一介电弛豫过程的经典理论是 Debye 方程,考虑到试样的直流电导率 σ_{dc} , Debye 方程可以表示为

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2)$$

式中, ε' , ε'' 分别代表介电常数的实部和虚部, ε_s ,

ε_{∞} 分代表静态和光频下的相对介电常数, ε_0 为真空中的介电常数, ω 为角频率, τ 为弛豫时间。电导率与介电常数虚部之间的关系为

$$\sigma' = \varepsilon_0\omega\varepsilon''. \quad (3)$$

由 (3) 式可以得到电导率的具体表达式

$$\begin{aligned} \sigma' &= \sigma_{dc} + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= \sigma_{dc} + g_r, \end{aligned} \quad (4)$$

式中, σ_{dc} , g_r 分别代表直流电导率和弛豫过程引入的等效电导率。低频条件下, $\omega\tau \ll 1$, 于是有

$$\sigma' \approx \sigma_{dc} \propto \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right), \quad (5)$$

式中, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, ϕ 为晶界 Schottky 势垒^[11]。对于分布式介电弛豫,尽管方程较复杂,但最终的结果与方程 (5) 一致,因此方程 (5) 适用于一切介电弛豫过程。

不同温度下试样电导率随频率的变化曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,电导率呈现热活化的特征。随着测试温度的升高,试样的电导率逐渐增大,电导率曲线逐渐向高频端移动。低频端,尤其是当测试温度高于 90 °C 后,出现不随频率变化的平直区域,对应于直流电导率^[11]。高频端,随频率线性增大的区域(对数坐标下)对应于跳跃电导率。在 90 °C—200 °C 温度范围内,选用 0.1 Hz 频率点下的电导率绘制 $\ln \sigma_{dc}-1/T$ 曲线,并计算直流电导率活化能。具体计算过程如图 2 所示,直流电导率活化能大小为 0.77 eV。直流电导率出现在高温低频端,此时试样中存在大量的热活化电荷。由于外施电场的频率很低,这些电荷能完全跟上外场的变化,因此这些电荷的运输不局限于局部,而是贯穿整个试样,也就是说进行的是贯穿试样的直流运输^[11]。直流运输主要受限于晶界处的 Schottky 势垒,因此直流电导率的活化能就对应于 Schottky 势垒的高度 ϕ_0 。该数值与通过 $I-T$ 特性测量获得的势垒高度相符合,也与文献报道的 0.7—0.8 eV 的晶界势垒高度相一致。

3.2 ZnO 压敏陶瓷晶界势垒模型

在不考虑晶界偏析层的前提下,晶界势垒的基本模型为背靠背双 Schottky 势垒。如果测量介电谱时同时在试样两端施加较小的直流偏压,则晶界电子能级将发生畸变,从而影响到势垒高度的测量。

在外施直流偏压作用之前, 左右两侧势垒完全对称, 势垒高度取决于晶界处某个大密度的界面态能级 N_s , 即界面态的钉扎作用使得势垒高度等于界面态中电子的最高占据态能级与势垒顶之间的电势能之差, 如图 2(a) 所示. 在外施直流偏压 U 之后, 由于反偏侧势垒区的电阻远大于正偏侧, 于是外施直流偏压主要降落在反偏侧, 这样反偏侧势垒的导带和费米能级将相对于势垒顶下降 U_0 (单个晶界上的直流偏压降). 考虑到界面态的态密度虽然很

高, 但其分布并不是标准的 δ 函数, 在一定范围内存在带尾, 带尾的电子态密度显著低于界面态中央的态密度. 不失一般情况, 假定平衡态下的费米能级高于界面态中心位置, 则当反偏侧导带及费米能级随着外施电压的增大相对于势垒顶逐渐下降时, 界面态中能级最高的电子态将逐渐失去电子以使界面态中最高占据态的能级与晶粒内的费米能级趋于一致, 表现为势垒高度随着外施电压的增大线性增大, 如图 2(b) 所示.

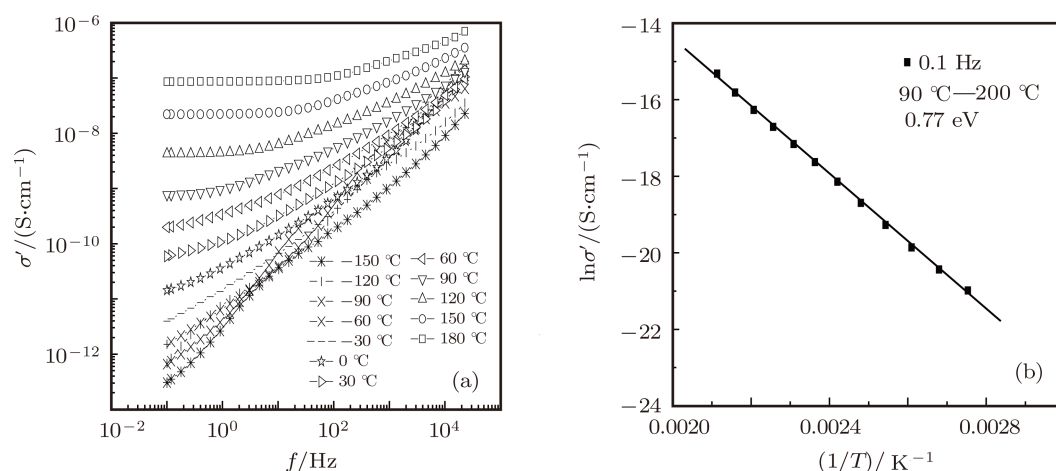


图 1 -160 °C—200 °C 温度范围内的电导率谱 (a) 及低频直流电导率活化能 (b)

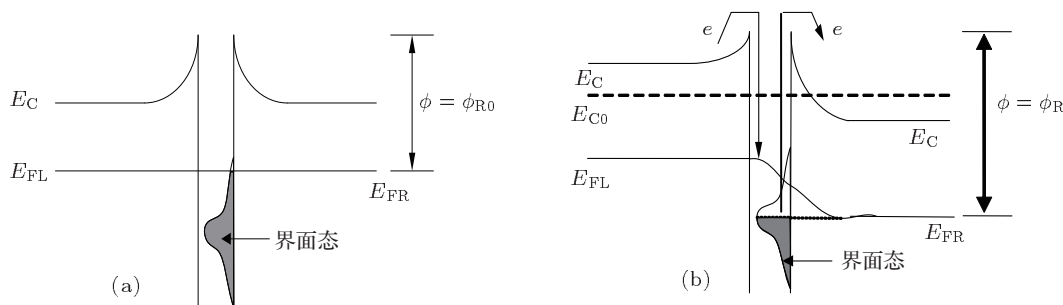


图 2 晶界 Schottky 势垒模型 (a) 外施偏压 $U = 0$; (b) 外施偏压 $U \neq 0$

3.3 ZnO 压敏陶瓷的显微结构

直流偏压下势垒高度的测量与 3.1 相同, 具体结果如表 3 所示. 从图 3 可知, 势垒高度随外施偏压呈线性增大, 斜率为 0.00376 eV/V , 即外施直流偏压每增大 1 V , 单个 Schottky 势垒上的直流偏压将增大 0.00376 V , 即有

$$\frac{H}{d_0} \times K = 1, \quad (6)$$

式中, H 为试样厚度, d_0 为晶粒平均尺寸, K 为 $\phi-U$

曲线的斜率. 将 $H = 1.8 \text{ mm}$, $K = 0.00376 \text{ V}$ 带入上式, 可得 $d_0 = 6.8 \text{ }\mu\text{m}$. 试样显微结构的 SEM 照片如图 4 所示. 实验上常常采用 Mendelson 截线法测量晶粒尺寸, 晶粒尺寸的实际测量值为 $6.5 \text{ }\mu\text{m}$, 实验值与理论值之间的偏差约为 5% .

4 结论

本文依据 Debye 方程, 通过 ZnO 压敏陶瓷的介

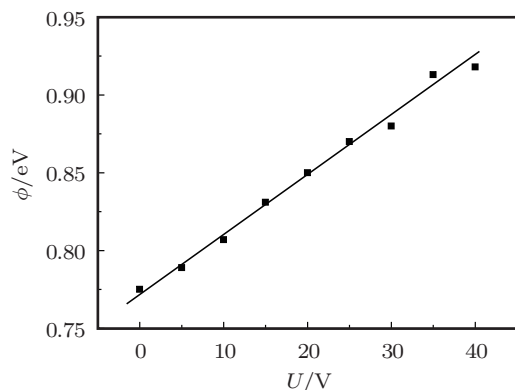


图3 势垒高度随直流偏压的变化

电谱得到电导率谱, 并认为电导率谱低频端的平直区对应晶界 Schottky 势垒的电子输运过程, 得到 Schottky 势垒的高度为 0.77 eV; 基于背靠背双 Schottky 势垒模型, 认为对应于晶界电子输运的势垒高度为界面态能级到导带顶的电势能差, 该势垒将随着外施电压的逐渐增大而增大; 测量了 ZnO 压敏陶瓷在 0—40 V 直流偏压下的介电谱, 发现势垒高度的确随外施电压呈线性增大趋势, 进而计算出晶粒尺寸为 6.8 μm , 这与通过 SEM 断面照片获得的实验值 6.5 μm 非常接近. 本文的研究表明完全可以依据介电谱同时获得 ZnO 压敏陶瓷的

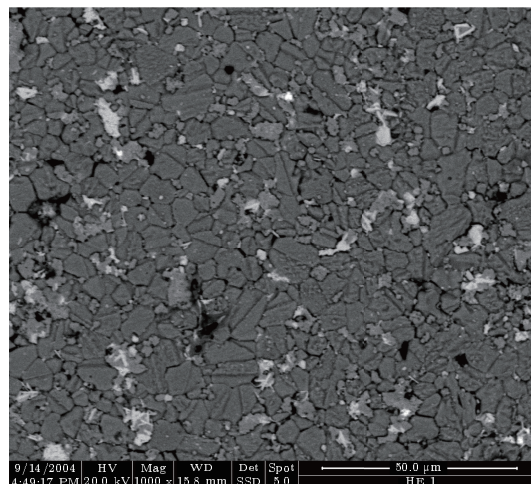


图4 试样断面的 SEM 显微照片

直流特性和显微结构. 本小组前期的研究表明介电谱可实现 ZnO 压敏陶瓷点缺陷结构和晶界电子结构的表征, 这样, 本小组已基本建立了仅通过介电谱获得 ZnO 压敏陶瓷直流特性、交流特性、显微结构、点缺陷结构、晶界电子结构的方法体系, 因此介电谱可作为一种普适的标准化研究平台来同时研究电子陶瓷的各层次结构和主要的宏观电气性能.

- [1] Cheng P F, Li S T, Zhang L, Li L Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 012902
- [2] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 560 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2010 物理学报 **59** 560]
- [3] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5721 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2009 物理学报 **58** 5721]
- [4] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛, 成鹏飞, 赵雷, 李建英 2009 物理学报 **58** 523]
- [5] Sinclair D C, Adams T B, Morrison F D, West A R 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2053
- [6] Krohns A, Lunkenheimer P, Ebbinghaus S G, Loidl A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084107
- [7] Li J Y, Li S T, Liu F Y, Alim M A 2003 *J. Mater. Sci: Mater. Electron* **14** 483
- [8] Li J Y, Li S G, Alim M A 2006 *J. Mater. Sci: Mater. Electron* **17** 503
- [9] 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]
- [10] Cheng P F, Li S T 2006 *Chin. J. Mater. Res.* **20** 394
- [11] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Adv. Mater. Res.* **393–395** 24

Dielectric spectra of ZnO varistor ceramics*

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 20 January 2012; revised manuscript received 16 March 2012)

Abstract

In this paper, the dielectric spectra of ZnO varistor ceramics are measured by Novocontrol wide band dielectric spectrometer in a temperature range of $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and frequency range of 0.1 Hz–0.1 MHz. It is found that electron transportation can be characterized by the flat region on a low frequency side of σ' - f curve. The Schottky barrier height is 0.77 eV obtained from σ' - f curve, which is consistent very well with the data from I - V curves given in other literature. On the basis of back-to-back double Schottky barrier model, Schottky barrier height corresponding to electron transportation across grainboundary is explained to be the energy difference between interface state and barrier top. According to this explanation, Schottky barrier height will increase linearly with the increase of DC voltage applied. The linear variation of barrier height with the increase of DC voltage applied is confirmed experimentally. Finally, the theoretical value of averaged grain size is obtained to be 6.8 μm , which is almost identical to 6.5 μm measured from SEM images. Therefore, the macroscopic electrical properties and the microstructure can be expressed at the same time by dielectric spectra.

Keywords: ZnO varistor ceramics, dielectric spectra, Schottky barrier, microstructure

PACS: 73.30.+y, 77.22.Gm

* Project supported by the Scientific Research Plan Projects of Education Department of Shaanxi Province of China (Grant No. 12JK0434), the Doctoral Scientific Research Foundation of Xi'an Polytechnic University, China (Grant No. BS0814) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50977071, 50972118).

† E-mail: pfcheng@xpu.edu.cn