

ZnO 压敏陶瓷热处理实验的研究^{*}

朱梓英¹⁾ 吴奕初¹⁾ 林国淙²⁾ 陈志雄²⁾ 傅 刚²⁾

(1)中山大学物理学系,广州 510275; 2)广州师范学院物理学系)

摘 要 ZnO 压敏陶瓷在工作电压长期作用下,会产生电流蠕变现象,使 Schottky 势垒不稳定. 用正电子湮没技术 (PAT) 证实: ZnO 在适当温度下的氧化热处理,使氧离子 O^- 或 O^{2-} 吸附于晶界层内并有利于提高 ZnO 性能稳定性.

关键词 正电子,压敏陶瓷,热处理

分类号 TQ 174. 756

由于 ZnO 压敏陶瓷高非线性的电阻效应,多年来吸引国内外众多学者从不同的测试方法、不同的角度对它的性能作多方面的探讨.朱梓英等^[1]曾用 PAT 研究 ZnO 压敏陶瓷的导电机理; ZnO 压敏,其结果,应用 Schottky 势垒的 SIS(半导体-绝缘体-半导体)能带模型可完满地解释氧化锌的正电子寿命谱.

不同掺杂的 ZnO 压敏陶瓷系列,只要在工作电压长期作用下,漏电流会逐渐增大,当这种电流蠕变现象严重时,表明压敏陶瓷的工作是不稳定的.据晶界缺陷化学模型,工作不稳定是晶界 Schottky 势垒不稳定的结果,而这又归因于构成势垒的亚稳成份的填隙锌离子 Zn^+ 与 Zn^{2+} 所致.热处理可使耗尽层中填隙锌离子扩散迁移至晶界,并通过化学反应而消失.当势垒变得稳定的同时,势垒的高度也降低^[2].但是,并非样品热处理温度 T_H 越高,稳定性越好.因此,陈志雄等^[3]对 ZnO 电流蠕变规律及其机理作过详尽的研究.对样品不同的热处理,在室温下测得漏电流 I_L 和非线性系数 α 的曲线如图 1. 并发现 3 种典型的电流蠕变规律; α 曲线(或 I_L 曲线)中, ab 与 ef 的温度范围内同属一类型, bc 与 de 段漏电流变化规律相似,而 cd 段又是另一类型.实验分析表明:从电流蠕变规律,长期工作的稳定性来看,以最后一类型为最理想;尤以 α , I_L 曲线相交点 c 与 d 对应的热处理温度点为最佳.

文献 [3] 在分析 cd 段之间在空气中热处理 ZnO 时认为:该温区的热处理除了扫除大部分的填隙锌离子外,又使 O_2 以 O^- 或 O^{2-} 形式出现,并扩散、吸附于晶界层内.偏置电压作用初期,仍以剩余的少量填隙锌离子迁移的影响为主,使漏电迅速增大,但随晶界层中氧离子迁移的影响占优势,到达偏置势垒边晶界处,提升了势垒的高度,使漏电流缓慢降低并趋于稳定.为证实上述氧离子吸附于晶界层内这一假设,用 PAT 对表 1 中的样品进行测试.

1 实验与测试

试样原材料均为化学纯,选用 $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-BaO$ 系.除表 1 中 Bi_2O_3 , HBO_3 标明的含

^{*} 收稿日期: 1996-10-31 朱梓英,男,59岁,副教授

量外 (摩尔百分数),其他改性添加剂相同.按常规电子陶瓷工艺将所有材料充分研磨、混匀、压片,烧成温度为 $1200^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$,制成直径 12 mm ,厚 1.2 mm 的陶瓷片.在常温下测量各样品的正电子寿命谱作为未热处理的结果,之后对上面试样在空气中进行 $750^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 的热处理,所测得的各寿命谱作为氧化热处理的数据,最后再将试样在还原气氛下进行 $750^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$ 的热处理,相应测得的各寿命值为还原热处理.所有参数列于表 1.

使用美国 Canberra 公司生产的 40 系列快慢符合正电子寿命谱仪测量,放射源是以镍箔 (厚 $1.2\text{ }\mu\text{ m}$) 为衬底的 ^{22}Na 放射源,强度为 $3.7\times 10^5\text{ Bq}$,探头用 BaF₂ 闪烁体与高灵敏光电倍增管改装而成.谱仪分辨率为 220 ps ,每个谱总累计 10^6 ,用 Positrofit 去卷积程序解谱.

表 1 正电子寿命谱的参数

Tab. 1 Parameters of positron lifetime spectra

样号	试样 /%		τ_1/ps			τ_2/ps			$I_2/\%$		
	B ₂ O ₃	HBO ₃	未热 处理	氧化 热处理	还原 热处理	未热 处理	氧化 热处理	还原 热处理	未热 处理	氧化 热处理	还原 热处理
1	0.0	0.0	144	158	153	269	299	307	17.0	17.7	11.9
2	1.0	0.0	145	154	159	282	299	311	14.8	14.1	10.8
3	0.0	0.1	149	155	153	289	303	308	13.2	13.9	11.0
4	1.0	0.1	146	155	156	286	296	314	13.4	13.8	9.8

2 分析与结论

由于 τ_3 所占的份额不到 1%,不作考虑.其余寿命谱的参数见表 1.

750°C 热处理下的 ZnO、U-Bi₂O₃ 相几乎全部转化为 V-Bi₂O₃ 相^[3].因此不妨暂且假定样品在 750°C 热处理温度下,无论在氧化或还原气氛中均不会发生相变.但表 1 说明:从氧化热处理到还原势处理的 4 个样品中, I_2 相对变化量最小的 3 号样品,也有 20% 的变化.显然在捕获态中,存在另一捕获中心,这在多元系的陶瓷中, τ_2 作为两种以上相近缺陷寿命的加权平均是常见的.因所有试样唯一改变的条件是热处理过程中的气氛.因此,有理由假设氧离子 O^- 或 O^{2-} 是其中捕获中心之一,设其寿命为 τ_6 而其余缺陷的寿命为 τ_5 ,它们相应的强度分别为 I_0 与 I_s ,并通过下面的关系^[4]与 τ_2 联系起来:

$$\tau_2 I_2 = \tau_6 I_0 + \tau_5 I_s$$

(1)

$$I_2 = I_0 + I_s$$

(2)

假设还原热处理仅将氧化热处理生成的吸附在晶界层中的氧离子带走而不对其他缺陷产生影响,则氧化热处理后的缺陷即为氧离子和其他缺陷.表 1 中的 $\tau_{2\text{氧化}}$ 即为 (1) 中的 τ_2 , $I_{2\text{氧化}}/I_{1\text{氧化}}$ (氧离子在缺陷中占的份额) 为 (2) 式中的 I_2 ; 还原热处理后的缺陷只剩其他缺陷,表 1 中

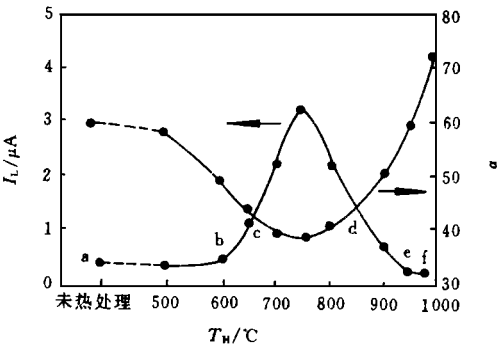


图 1 室温下漏电流和非线性系数

Fig. 1 The leakage current and non-linear coefficient at room temperature

的 $f_{2\text{还原}}$ 即为 (1)式中的 f , $I_{2\text{还原}}/I_{\text{还原}}$ 即为 I_s ,将上面数值代入 (1)与 (2)式并计算出各样品 f_0 , 见表 2.

表 2 各样品的 f_0 值
Tab. 2 The τ_0 of all samples

试 样	$I_2/\%$	f_2/ps	$I_s/\%$	f_s/ps	$I_0/\%$	f_0/ps
1	21.5	299	13.4	307	8.1	286
2	16.4	299	12.1	311	4.3	266
3	16.2	303	12.4	308	3.8	387
4	15.9	296	10.8	314	5.1	258

从表 2可见, 1,3两试样 (不含 Bi_2O_3) 的 f_0 几乎一样, 约为 286 ps, 而 2,4两试样所得 f_0 略小, 可能在还原热处理中尚存少量的 $\text{U-Bi}_2\text{O}_3$ 相, 则 750℃ 热处理时, Bi_2O_3 的 V相就不是 100%. 但不会对所得的结果与分析有太大的影响, 因此, 可认为氧离子对应的正电子寿命约为 286 ps. 1,3两组试样算出同一值也进一步支持氧化热处理在晶界层中产生氧离子吸附, 还原热处理把这些吸附的氧离子带走这一假设的正确性.

实验证实 ZnO在适当温度下的氧化热处理, 使氧离子 O^- 或 O^{2-} 吸附于晶界层内的这一假设并有利于 ZnO性能稳定, 且氧离子的吸附与 Bi_2O_3 相变无关. 计算出氧离子 O^- 或 O^{2-} 对应的寿命 f_0 约为 286 ps.

参 考 文 献

1 朱梓英,雷德铭,李景德. ZnO压敏陶瓷晶粒间界效应. 中山大学学报 (自然科学版), 1991, 30(2): 160 ~ 162
2 Gupta T K, Carison W G. A grain-boundary defect model for instability /stability of a ZnO varistor. J Mater Sci, 1985, 20 3 487~ 3 500
3 陈志雄,石滨,付刚. ZnO压敏陶瓷电流蠕变规律及其机理研究. 科学通报, 1995, 40(9): 787~ 790
4 Hinode K. Positron lifetime study of neutron-irradiated Molybdenum. J Phys Soc of Japan, 1978, 45 (6): 1 858~ 1 866

Studies of Thermal Treatment Experiment
in ZnO Voltage Sensitive Ceramic

Zhu Ziyong* Wu Yichu Lin Guocong Chen Zhixiong Fu Gang

Abstract Voltage sensitive ZnO ceramic is shown to produce current creep when voltage is applied for a long period, which results in the instability of Schottky barrier. The PAT studies prove that if ZnO is treated by oxidation at a suitable temperature, oxygen ion O^- or O^{2-} can be absorbed into intergranular boundaries, which improves the ceramic property stability.

Keywords positron, voltage sensitive ceramic, thermal treatment

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www