

时域方法在非线性能应研究中的应用*

李景德 庄红 雷德铭 符德胜
(中山大学物理学系)

摘要 引入时域参数的概念使时域方法可推广用于研究非线性效应的微观机理。决定氧化锌变阻器宏观物性的微观原因可分为4种不同的机构。正反向串联的阻挡层决定其漏电流,陶瓷中晶粒及其间层决定其非线性导电指数。阻挡层中空间电荷的自由弛豫时间长达200s。

关键词 时域方法, 响应函数, 氧化锌, 变阻器

1 响应函数和时域参数

时域方法是研究宽频带复介电谱的快捷和可靠手段。传统的做法是由时域测量得到电极化阶跃响应函数 $F(t)$,再经傅里叶变换给出频域介电常数 $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ ^[1]。这对于研究与宏观物性有关的微观机构,并非唯一的也不是最方便的参数。多年来时域方法受到上述局限而不能发展的原因在于理论上还没有弄清楚响应函数 $F(t)$ 的基本形式。

时域方法一般只限于射频频段以下的频段,现代电子技术能给出可靠结果的范围约为 $10^0 \sim 10^7$ Hz。这是复盖了13个数量级的广宽频段,实验表明在这个范围出现的介电谱一般均为弛豫型。作者之一在1983年提出的唯象理论预言^[2],介电极化有两种典型弛豫规律。这个唯象理论已为热释电效应、压电效应、介电极化等大量实验所证实。因此,一个做成电容器的电介质样品在经直流电压 U 作用足够长时间后,若在时间 $t=0$ 瞬时除去外电压并令电容器通过采样电阻 R 放电,则电容器释放的电荷量随 t 的变化规律可用通式写为^[3]

$$Q(t) = Q_0 \left[1 - \sum_i A_i (e^{-t/\tau_i} \text{ 或 } e^{-\sqrt{t/\tau_i}}) \right] \quad (1)$$

其中 $\sum_i A_i = 1$ (2)

并且规定 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \dots$ 。通常(1)式的求和号内只出现很少的几个项,并且第一项和 i 较小的项具有 $A_i \exp(-t/\tau_i)$ 形式,而其余的项具有 $A_i \exp(-\sqrt{t/\tau_i})$ 的形式。称 (A_1, τ_1) , $(A_2, \tau_2) \dots$ 等为时域参数。由实验测出(1)式中的时域参数后就得到响应函数

本文1992年2月29日收到

● 中山大学科学研究基金资助项目

$$F(t) = [\sum_{i=1}^n A_i (e^{-t/\tau_i} \text{ 或 } e^{-\sqrt{t/\tau_i}})] / \sum_{i=1}^n A_i \quad (3)$$

若介电极化响应为线性⁽⁴⁾, 则样品的复介电常数有关系式

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_s - \epsilon_h} = \int_0^\infty \left[-\frac{\partial F(t)}{\partial t} \right] e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

其中 ϵ_s 为静态介电常数, 相应于样品的静态电容

$$C_s = Q_0/U \quad (5)$$

而 ϵ_h 为高频介电常数, 相应于样品的高频电容⁽⁵⁾

$$C_h = A_1 Q_0/U \quad (6)$$

由于傅里叶变换公式(4)的联系, 用时域参数(A_i, τ_i)或用频域参数 $\epsilon(\omega)$ 来描述样品的介电物性是完全等效的。

引入时域参数的积极意义在于, 当材料的介电响应为非线性时虽然(4)式不再成立, 但(1)式仍正确, 这时可用与外电压 U 有关的(A_i, τ_i)来描述物性, 从而使时域方法可推广应用于研究非线性效应。

2 氧化锌变阻器

金属氧化物变阻器(varistors)以其具有显著的非线性电阻效应而得到广泛应用。掺杂氧化锌陶瓷在不同直流电压 U 作用下产生的电流 I 的一些测量结果示于图1。样品面积为 3.32cm^2 , 厚 0.0749cm , 两面烧银电极。

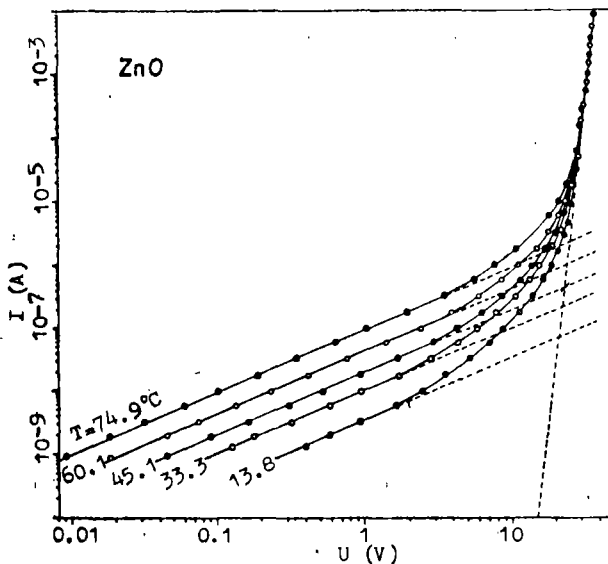


图1 氧化锌陶瓷的非线性电阻

Fig. 1 Nonlinear resistance of zinc oxide ceramics

图1表明在较低的外电压下, 样品的 $I(U)$ 关系为线性。不同温度下的 $I(U)$ 曲线在 $U < (2\sim 3\text{V})$ 时是一组平行直线。 U 增大时曲线向上弯曲, 到 $U > 29\text{V}$ 时有关系

$$I \propto U^\alpha, \quad \alpha = 20.0 \quad (7)$$

称 α 为非线性指数。若定义样品的电阻为

$$R_i = U/I \tag{8}$$

则 R_i 随 U 增大而急剧减小，只在低电压下 R_i 才趋向于常数 $174M\Omega$ 。这种非线性电阻效应一般认为来自陶瓷的晶粒间界面⁽⁵⁾。图2(a)给出了它的导电模型，陶瓷中的晶体颗粒(grain)是具有高电导率的 n 型半导体。晶粒与晶粒之间存在一个绝缘的间界面，间界面与晶粒的界面附近还出现阻挡层。因此可用图2(b)的等效电路描述其导电特性。若进一步视反向串联的两个二极管为 R_{\pm} 和 C_{\pm} 并联电路，并计及若晶粒的电阻 R_g 不够小时可能因空间电荷的位移运动而产生电容 C_g ，则等效电路如图2(c)所示。其中 C_b 为绝缘的间界面产生的电容， R_b 为其漏电阻。下面用时域方法研究样品产生非线性效应的微观过程。

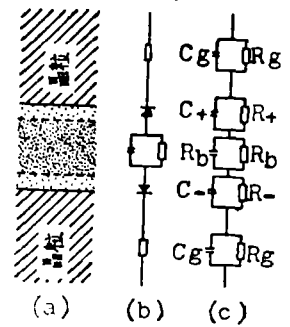


图2 变阻器的等效电路
Fig.2 Equivalent circuit of varistors

3 时域测量结果

Levinson等人曾用频域方法研究过氧化锌陶瓷的电容效应，但因只能在高于50Hz的高频段测量⁽⁶⁾，故未能得到更多的信息。在 $0.142V \leq U \leq 27V$ 电压范围的部份室温测量结果示于图3和图4。所用时域介电谱仪的最小采样时间间隔为 $30\mu s$ ，采样电阻 $R = 100k\Omega$ 。对于每一个 U 值的 $Q(t)$ 测量结果均可用理论公式(1)拟合为

$$Q(t) = Q_0 [1 - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} - A_3 e^{-\sqrt{t/\tau_3}} - A_4 e^{-\sqrt{t/\tau_4}}] \tag{9}$$

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 1 \tag{10}$$

图3中的各曲线按(9)式作出，与所有实验点符合得很好。其中接近 $t = 0$ 部份的实验点太多太密无法作出，因此将这部份的时间横坐标放大示于图4。在图4中给出的实验点和理论公式(9)给出的曲线也符合得很好。证明唯象理论公式(1)在非线形效应中

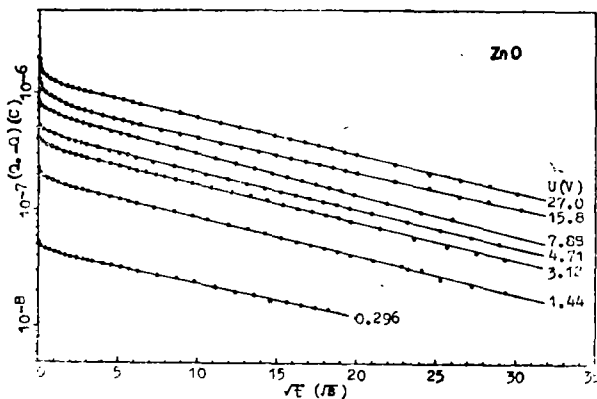


图3 时域测量结果

Fig.3 Measurement results in time domain

也是正确的。效应的非线性表现为时域参数(A_i, τ_i)是 U 的函数。

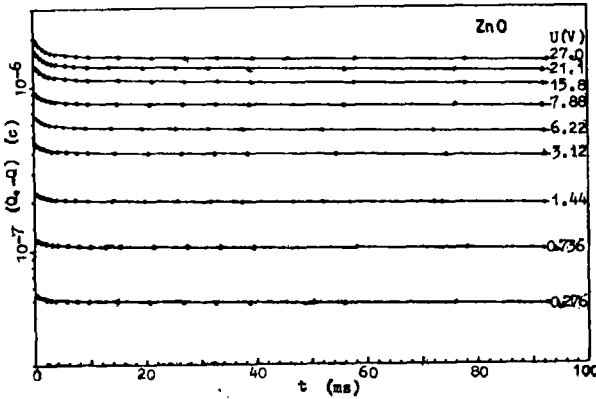


图4 短时间的时域结果

Fig.4 Results in time domain for short timeperiod

公式(9)表明氧化锌陶瓷的时域介电谱由4种成份组成。各成份的时域参数随 U 的变化关系示于图5。图中还给出了样品的漏电阻 R_l ，在实验电压范围内， $3\text{M}\Omega \leq R_l \leq 174\text{M}\Omega$ ， R_l 均比电容器放电电阻 R 大得多。图5表明，4种成份的弛豫时间 τ_i 随 U 的变化不大，但彼此之间相差达数量级，因而4种弛豫机构能够完全被分开。在各种成份中因 $C_s = A_1C_s + A_2C_s + A_3C_s + A_4C_s$ ，而 $A_1 + A_4 \approx 1$ ，故成份 A_1 和 A_4 的微小测量误差均会严重影响 A_2 和 A_3 值。所以下面只讨论成份(A_1, τ_1)和(A_4, τ_4)的意义。

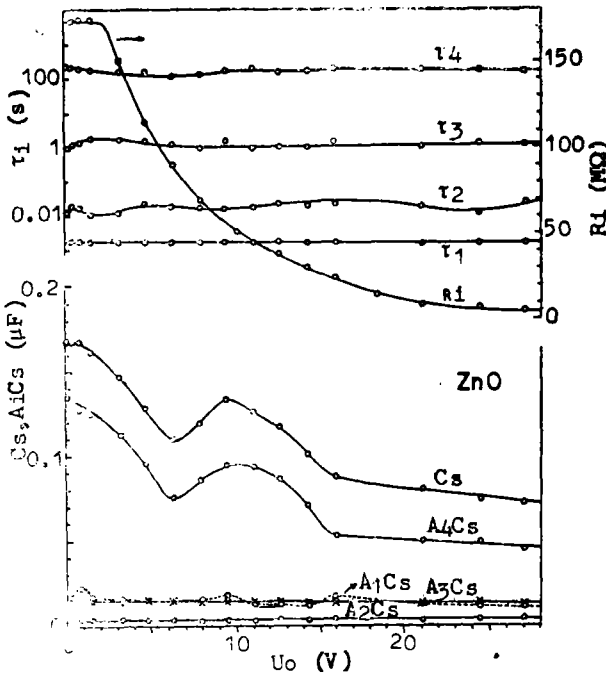


图5 氧化锌的时域参数

Fig.5 Time domain parameters of Zinc oxide

4 非线性电阻出现过程

公式(5)和(6)表明, $A_1C_s = C_h = \epsilon_h C_0$; C_0 为样品两电极之间为真空时的电容量。高频介电常数 ϵ_h 相当于 10^4 Hz时的值。 τ_1 为 RC_h 放电电路的时间常数,其值约为2.7ms。图5表明高频分量 A_1C_s 大致不变。分量 A_2C_s 和 A_3C_s 随 U 变化的起伏不大,可能会受到测量时室温变化的影响;但它们在静态电容 C_s 中占的比例很小。后者主要取决于分量 A_1C_s 和 A_4C_s 的大幅度变化。分量 A_4C_s 的来源可解释为图2等效电路中反向串联的2个二极管。在 $U = 0$ 时,设 $C_+ = C_- = C_d$;这时 R_{\pm} 很大因而可以略去。当样品加上小电压时,设 C_+ 处于通流方向使阻挡层变薄而增大为 $(C_d + \Delta C)$;则 C_- 因处于阻流方向而减小为 $(C_d - \Delta C)$ 。 C_+ 和 C_- 串联的总电容

$$C = \frac{C_+ C_-}{C_+ + C_-} = \frac{1}{2} C_d - \frac{(\Delta C)^2}{2C_d} \quad (11)$$

因此 A_4C_s 在 $U = 0$ 近旁随 U 的增大出现(11)式右边第二项而减小。当 U 增大至6V附近时, C_+ 相应的二极管完全导通使 $R_+ \rightarrow 0$ 。于是几乎全部外电压集中于 C_- ,使它相应的二极管开始出现可恢复性的击穿。击穿过程中这个阻挡层内出现大量空间电荷活动,使 C_- 和 A_4C_s 随 U 继续增大而上升。当 U 增大至约16V时,这个反向阻挡层完全被击穿而致 $R_- \rightarrow 0$ 。 A_4C_s 在 U 略小于16V时的急剧下降是因和 C_- 并联的 R_- 迅速减小,使之对电路总电容的贡献减小而引起的。当 $U > 16$ V时,正负反向的两个阻挡层迅速消失,它们对超低频分量 A_4C_s 的贡献变为恒定,相应于图5中这段曲线变得平坦。 A_4C_s 分量的弛豫时间 τ_4 长达173~271s。 τ_4 随 U 的增大而略有增大倾向,它可解释为两个阻挡层经外电压 U 破坏后由陶瓷内的载流子扩散重建复原所需时间。

比较图5中 R 和 A_4C_s 曲线随 U 的变化可以看出,当 U 增大至16V使两个阻挡层均消失时样品的电阻 R 共减少了152M Ω 。而当 U 只增大至6V使一个阻挡层消失时 R 减少的值约为这个值的一半。因此在 $U = 0$ 时每个阻挡层的电阻 $R_{\pm} \approx 76$ M Ω 。陶瓷是一个多晶物体,这个 R_{\pm} 是许多晶粒间界阻挡层的总电阻。当 $U > 16$ V时,4个分量都大致不变,但 R 仍随 U 增大而减小。这时图2中的两个阻挡层已不存在,上述效应是晶粒向晶界层提供场致发射载流子所引起。当晶粒的电阻 R_g 不够小时,其中的束缚电荷运动提供的电容 C_g 会对分量 A_2C_s 和 A_3C_s 有一定贡献。

比较图5和图1的实验电压范围,可见时域测量是在(7)式描述的非线性出现之前进行的,当电压 U 高于图5中的实验范围时,样品电阻 R 太小,用于电容性样品的时域方法不可靠。时域方法给出了氧化锌变阻器导通前期的微观信息。实验结果表明:晶粒与晶界层之间的阻挡层决定着样品在低电压下的漏电电阻;晶粒和晶界层的性质决定着公式(7)中的非线性指数 α 。前一结论是公认的模型^[6],前一结论是时域方法结果作出的补充。

5 讨论

由实验公式(9)立即可以得到样品的极化强度响应函数为

$$F(t) = [A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-\sqrt{t/\tau_3}} + A_4 e^{-\sqrt{t/\tau_4}}] / [A_2 + A_3 + A_4] \quad (12)$$

但是图5表明,虽然在小电压时分量 $A_1 C_s = C_h$ 表现为线性,表征样品总极化响应的 C_s 却具有复杂的非线性关系。 C_s 随 U 的变化出现2个极大值和1个极小值。当 C_s 不是常数时,傅里叶变换关系式(4)的成立条件不再存在。这时不能由(12)式的响应函数 $F(t)$ 得到频域介电谱 $\epsilon(\omega)$ 。但是仍可用非线性时域参数(A_i, τ_i)来描述介电谱,并且利用时域介电谱来分析样品的微观机构显得更为方便。

由于德拜弛豫理论在历史上的重大影响,在介电谱工作上一直局限于 $\exp(-t/\tau)$ 型的弛豫规律从而造成了许多麻烦,例如引入 τ 的分布函数等复杂问题^[4]。只有区别随机弛豫和自由弛豫的概念,才能有效地定义时域参数,简化了由时域介电谱到频域介电谱的变换^[5],并将时域方法发展用于研究非线性响应问题。

参 考 文 献

- Hyde P J, *J Inst Elect Engrs (London)*, 1970, 117, 1891
- 李景德. 物理学报, 1984, 33(11): 1563
- 李景德, 李家宝, 符史流. 物理学报, 1992, 41(1): 155
- Bottcher C J F, Bordewijk. *Theory of Electric Polarization, Vol. I*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978
- Eda K, *J Appl Phys*, 1978, 49(5): 2964
- Levinson L M, Philipp H R. *J Appl Phys*, 1975, 46(3): 1332

The Application of Time Domain Method to the Study of Non-linear Effect

Li Jingde* Zhong Hong Lei Deming Fu Desheng

Abstract The microscopic mechanism of non-linear effect is studied using time domain parameters. The macroscopic property of ZnO in varistor is determined by four different components of the microscopic structures. The leakage current is determined by the two barrier-layers connected in series and the non-linear index of conductivity is determined by grains and intergranular layer. The free relaxation time of space charges in barrier-layers is as long as 200 s.

Keywords time domain method, response function, zinc oxide, varistor

* Department of Physics, Zhongshan University