

· 研究简报 ·

ZnO 压敏陶瓷晶粒间界效应

朱梓英 雷德铭 李景德

(物理学系)

摘 要

利用正电子湮灭技术研究了氧化锌的非线性电阻效应。由短寿命 τ_1 及其成份 I_1 随电流 i 变化曲线同压降曲线的相似性证明该成份属于传导电子和正电子的湮灭。实验结果支持Schottky势垒模型对晶粒间界提供的压敏效应的解释。

关键词 正电子, 压敏电阻, 导电机构, 势垒模型

ZnO压敏陶瓷的传导电流 i 和外加电压 v 之间有非线性关系。在一定的电流范围可表示为

$$i = (v/c)^\alpha \quad (1)$$

其中 c 为某一常数, α 称为非线性指数。这种材料已广泛用于变阻器、电涌吸收和避雷器^[1~5]。Levinson和Eda^[6,7]对掺杂ZnO的性能和显微结构作了大量研究。Mahan^[8]用晶粒间界层的Schottky势垒模型估计 α 值可高达50至100。本文用正电子湮灭技术研究ZnO的导电机构。试样掺入了 Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , CoO 和 Bi_2O_3 杂质, 按一般陶瓷工艺烧结成 $\phi 10 \times 1$ (mm)的圆片。样品中Zn, Sb, Cr, Mn, Co, Bi的原子百分比依次为94.49, 1.88, 0.83, 0.41, 1.57, 0.66。样品测量过程经历了约半年时间, $i(v)$ 参数的重复性说明其性能是稳定的。

测量时两片样品相叠串联, 其间放入以镍箔为衬底的 ^{22}Na 放射源。样品用镀金电极, 以黄铜弹簧片作引出线。样品经绝缘层和以冰水冷却的大块铝板接触以保持恒温。由恒流源提供不同的固定电流, 同时测量样品的电压降和正电子寿命谱。后者用美国Canberra公司生产的40系列快慢符合正电子寿命谱仪测量。探头用 BaF_2 闪烁体与高分辨率光电倍增管改装而成。谱仪分辨率为203ps, 镍箔厚度为 $1.2\mu m$, 放射源强度约 $5\mu Ci$ 。每个谱总累计数为 10^6 , 用Positrofit去卷积程序解谱。由于第三寿命成份不超过1%, 故可只考虑 τ_1 , τ_2 , I_1 , I_2 两种成份。测量结果示于图1, 其中的横坐标和相应的纵坐标用对数分划。

ZnO陶瓷晶粒属n型半导体, 在烧结过程中晶粒间界形成一层很薄的绝缘氧化物添加剂, 因此, 其导电性能可用图2的半导体-绝缘体-半导体(SIS)三段能带模型的Scho-

本文1990年5月24日收到

ttky势垒解释。半导体晶粒的界面充满陷阱形成的表面态束缚了许多传导电子变为绝缘状态。这种三维连结网状系统使得在弱电场下陶瓷整体地为绝缘的。电场增大时晶粒中获得能量的电子穿透势垒的机会增多，电流*i*随*v*缓慢增加。参见图 1 中*v(i)*曲线的弱电流段。在*i*增大至 10^{-4} A附近，陷阱束缚的电子越来越少，妨碍导电的势垒高度逐渐下降乃至消失(可恢复性的击穿)。图 1 的*i(v)*曲线由两段(1)式型的直线构成正是上述两个阶段的表现。

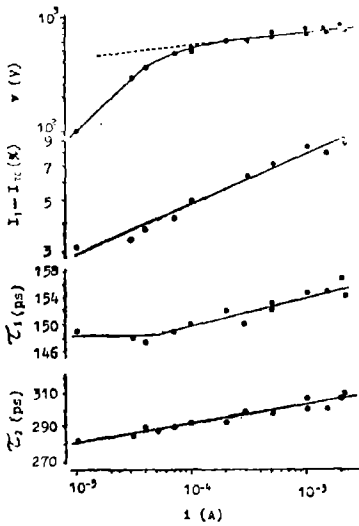


图 1 寿命谱参数与电流*i*的关系
Fig. 1 Relation of life-time spectrum parameter and current

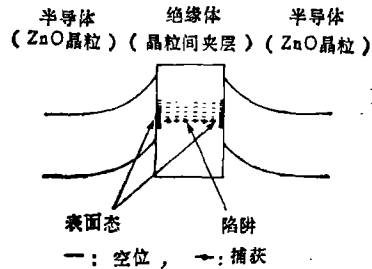


图 2 非欧姆的ZnO陶瓷SIS型的能带模型
Fig.2 SIS-type energy-band model for non-Ohmic ZnO ceramics

利用上述SIS模型可以说明图 1 的正电子寿命谱。因为第二寿命 τ_2 的成份 I_2 与 I_1 之和等于100%，故图中只给出 I_1 、 τ_1 和 τ_2 随*i*变化的实验结果。其中 $I_{10} = 72.30\%$ 为*i* = 0时短寿命 τ_1 相应的成份。短寿命为传导电子与正电子相遇湮灭而产生的。 $(I_1 - I_{10})$ 随*i*的变化有类似于(1)式的形式，图中成为直线；它说明*i*越大传导电子越多。传导电子的增多是因为晶界层的陷阱捕获的电子在外电场作用下逐渐被释放的结果。图 1 的 $\tau_1(i)$ 曲线也可近似看成由两段直线组成。当*i*很小时， τ_1 主要由运动于每个晶粒以内的自由传导电子提供，几乎与*i*无关。当*i*足够大时，传导电子的运动显露出在整个陶瓷中穿越晶粒间界面而运动的特征。穿越位垒的运动总不如在晶粒内部运动自由，故此时 τ_1 随*i*增大而略上升。

图 1 中的长寿命 τ_2 由晶粒内部价带上的束缚电子和晶粒间界的陷阱所俘获的束缚电子同正电子相遇湮灭所提供。随着电流*i*的增大，陷阱束缚的电子减少， τ_2 逐渐变为更主要地由晶粒内部价带上的束缚电子提供。因为价带对电子的束缚较陷阱为紧，故 τ_2 随*i*增大而略为增长。

应用Schottky势垒的SIS能带模型可以完满地解释氧化锌的正电子寿命谱。这种解释虽是定性的，但却非常直观。正电子寿命谱实验结果则有力地支持上述模型。

参 考 文 献

- [1] *National Tech. Rept.*, 20 (1974), 21
- [2] *Japan, J. Appl. Phys.*, 17 (1978), 10
- [3] *Japan, J. Appl. Phys.*, 10 (1971), 736
- [4] *J. Ame. Ceram. Sec.*, 57 (1974), 8, 357
- [5] *Amer. Ceram. Sec. Bull.*, 53 (1974), 11, 816
- [6] Levinson L M et al., *J. Appl. Phys.*, 46 (1975), 1332
- [7] Eba K, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), 2964
- [8] Mahan G D et al., *J. Appl. Phys.*, 50 (1979), 2799

Grain Boundary Effect of ZnO Voltage Sensitive Ceramic

Zhu Ziyi^{*} Lei Deming Li Jingde

Abstract

Positron annihilation technique has been used to study the non-linear Ohmic effect of ZnO. The resemblance of curve, which representing the short life-time τ_1 and its component I_1 vs. current i with the voltage drop curve proves that, this component I_1 belongs to the annihilation of transporting electron and positron. The experimental results give support to the explanation of Schottky barrier model for the effect of intergranular boundary.

Keywords positron, varistor conduction mechanism, barrier model

^{*}Department of Physics