

The Varistor Property of SnO₂-Zn₂SnO₄ Composite Ceramics

Huanhuan Liu, Liben Li, Guozhong Zang, Yong Li, Zhengwei Zuo

School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan
Email: liliben2001@sina.com

Received: Oct. 15th, 2015; accepted: Nov. 9th, 2015; published: Nov. 11th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

SnO₂-Zn₂SnO₄ composite ceramics have been prepared using the traditional ceramic process and the relations between the current density and applied voltage have been investigated. The results show that with the increase of Zn₂SnO₄ content, the breakdown voltage of the SnO₂-Zn₂SnO₄ composite ceramics reached a minimum and simultaneously, the semi-conductive degree achieved the maximum at $x = 0.13$. With the increase of Zn₂SnO₄ content, the barrier height changed slightly and the value for each sample was about 0.8 eV at room temperature, whereas, the barrier height increased obviously with increasing testing temperature. In the imaginary part of electric modulus spectrum, a peak was presented and with the increase of temperature, this peak shifted to high frequency. From the shifting of modulus peak, the activation energy about 0.38 eV was obtained according to the Arrhenius law. The results suggest that the Schottky barrier at the grain boundary plays a key role in the origin of the nonlinear property for SnO₂-Zn₂SnO₄ composite ceramics and the oxygen vacancies are important to the barrier formation.

Keywords

Varistor, Electrical Nonlinearity, Schottky Barrier, Oxygen Vacancies

SnO₂-Zn₂SnO₄复合陶瓷的压敏特性研究

刘欢欢, 李立本, 臧国忠, 李 永, 左正伟

河南科技大学物理工程学院, 河南 洛阳
Email: liliben2001@sina.com

收稿日期: 2015年10月15日; 录用日期: 2015年11月9日; 发布日期: 2015年11月11日

摘要

采用传统陶瓷工艺制备了 $(1-x)\text{SnO}_2 + x\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷, 并测试了样品的电流-电压非线性关系。结果表明: 随着 Zn_2SnO_4 含量的变化, 当 $x = 0.13$ 时, 样品的半导化程度最高, 压敏电压达到最低值 3 V/mm 。对样品的势垒高度测量表明, 势垒高度随 Zn_2SnO_4 含量的增加变化不明显, 但随着测试温度的升高而增大, 室温下样品的势垒高度约为 0.8 eV 。进一步研究显示, 电模量虚部频谱出现了峰值, 随着温度的升高, 峰向高频方向移动。通过Arrhenius关系拟合发现, 峰值对应的激活能约为 0.38 eV 。以上结果说明, 晶界处的肖特基势垒是 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷电学非线性性质起源的重要原因之一, 氧空位对于 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷晶粒的半导化和势垒的形成有重要作用。

关键词

压敏陶瓷, 电学非线性, 肖特基势垒, 氧空位

1. 引言

压敏陶瓷是一种敏感类元件, 在某一特定电压范围内其电阻值随外加电压增加而急剧减小, 具有良好的非线性伏安特性和能量吸收能力, 因此常用来抑制浪涌、过电压保护、灭弧、消噪等[1]。随着微电子技术的迅速发展, 目前, 低压压敏陶瓷材料以及电容-压敏复合功能材料成为国内外研究的重点[2]。低压压敏陶瓷材料中研究最为广泛的有 ZnO 、 TiO_2 、 SrTiO_3 [3]-[5]。其中, 低压 ZnO 压敏材料研究较为成熟应用也最为广泛, 但其介电常数较低, 这限制了 ZnO 压敏材料在低压领域的应用[5] [6]。 TiO_2 压敏材料需要经过施主掺杂才具有电学非线性性质[3]。 SrTiO_3 压敏陶瓷制备工艺复杂, 成本较高, 给大规模生产带来一定的困难[7] [8]。科学工作者在研究和改善原有压敏陶瓷材料性能的同时, 也在不断探索研究新型压敏材料。2005年, Zang等人发现 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷具有低压压敏材料性质, 且该材料相对介电常数较高, 制备工艺简单, 在过电压保护、电机消噪、耐浪涌等领域有着极大的应用前景[9]。相对于 ZnO 、 TiO_2 、 SrTiO_3 低压压敏材料, 目前, 人们对 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷的相关研究仍然较少[10]-[13], 对 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷电学非线性起源、势垒形成机制、半导化机理以及低频下高介电起源仍不清楚。本文分别在 $20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 20\ \mu\text{A}$ 和室温下 $50\ \mu\text{A}\sim 100\ \text{mA}$ 电流范围内测量了样品的电流-电压关系。在 $-100^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ 、 $40\sim 10^6\ \text{Hz}$ 范围内测试了样品的相对介电常数和介电损耗。研究了 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷的压敏特性, 对 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷电学非线性起源、势垒形成机制、半导化机理进行了分析, 为进一步优化 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷的电学性能提供了依据。

2. 试验

Zn_2SnO_4 粉体通过分析纯的 SnO_2 和 ZnO 在 1000°C 下合成1 h获得, 实验配方按照 $(1-x)\text{SnO}_2 + x\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 比例称量 SnO_2 和 Zn_2SnO_4 混配, 其中 $x = 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19$ 。并将配好的原料装入放有氧化锆球的尼龙球磨罐中, 加入适量的蒸馏水, 球磨12个小时。浆料烘干后, 加入重量比约为5%的粘合剂混合均匀后造粒, 造粒后在 $200\ \text{Mpa}$ 的压力下压制成厚度约为 $1\ \text{mm}$ 、直径为 $15\ \text{mm}$ 的圆片, 然后排胶, 再在 1400°C 下烧结2个小时后自然冷却, 采用烧渗方法, 在 600°C 下制备银电极。样品的电流和电压关系由吉时利高压测试仪(KEITHLEY2410)测得。样品低温至高温的相对介电常数以及损耗频谱

由高频阻抗分析仪(Agilent4294A)测得。采用 $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(V_2/V_1)$ 计算样品的非线性系数, J_2 和 J_1 分别为 10 mA/cm^2 和 1 mA/cm^2 , V_2 和 V_1 分别为 J_2 和 J_1 对应的电场强度。

3. 结果与讨论

3.1. 压敏特性和非线性起源

图 1 为样品的电流 - 电压关系, 从图中可以看出, 所有样品均具有电学非线性性质, 随着 Zn_2SnO_4 含量的增加, 样品的压敏电压先减小后增大。从图 1 还可以看出, 所有样品的非线性系数较低, 其值在 3~5 之间变化, 如图 1 插图所示。

通常情况下, 陶瓷的电学非线性起源由两种, 一种是电极与烧结体界面的非欧姆特性[14], 另外一种晶界的非欧姆特性[10]。对于由晶界非欧姆特性引起的电学非线性性质, 在外加电场下电子越过势垒形成的热激发电流与电场存在以下关系:

$$J = AT^2 \exp\left[\left(\beta E^{1/2} - \phi_B\right)/kT\right] \quad (1)$$

式中 A 是里查孙常数, E 为外加电场, ϕ_B 为势垒高度, β 是与势垒厚度和单位尺寸晶粒个数有关的常数, k 为玻尔兹曼常数。

根据(1)式, 低电场下, $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 之间存在线性关系, 且从该线性关系的截距可以求得势垒高度。图 2 是所有样品在室温下的 $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 之间的关系, 从图 2 可以看出, 所有样品在低电场下 $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 之间均呈现出线性关系, 这表明晶界势垒对 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷的压敏特性有重要贡献。而电极与烧结体界面的非欧姆特性可以通过不同的电极与烧结体界面接触以及改变样品的几何形状来判断[15]。本实验采用烧渗的方法在样品表面制作银电极, 可以较好地消除因电极与烧结体界面作用而引起的非欧姆特性。因此即使有电极接触效应, 这一现象仅会在少数样品中出现, 而所有样品均具有压敏性质, 这表明 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷的电学非线性特性主要起源于晶界势垒。

图 3 为所有样品势垒高度和压敏电压随 Zn_2SnO_4 含量的变化关系图。从图中可以看出, 样品的压敏电压和势垒高度具有相似的变化规律, 即随着 Zn_2SnO_4 含量的增加先减小后增大。x = 0.13 样品的压敏电压具有最小值 3 V/mm , 其势垒高度也达到最小值 0.77 eV , 所有样品的 ϕ_B 值在 $0.77\sim 0.81 \text{ eV}$ 之间变化, 这些数值与 ZnO 系和 SnO_2 系压敏陶瓷的势垒高度($\sim 0.8 \text{ eV}$)较为接近[10]。势垒高度、电场强度以及非线性系数存在以下关系[16]:

$$\alpha = (v/E)\phi_B^{3/2} \quad (2)$$

其中 E 为电场强度, v 为一常数, α 为非线性系数。由(2)式可知, 当电流密度为 1.0 mA/cm^2 时, ϕ_B 对压敏电压 $E_{1,0}$ 有一定的影响, (2)式还说明, 当势垒高度的变化可以忽略时, 非线性系数与压敏电压的变化成反比, 这也是 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷 α 值相对较低的原因。

3.2. 介电特性

介电常数是压敏电阻的重要参数之一, 通过对样品介电性质的研究, 可以帮助了解样品晶粒的半导化机理、缺陷类型、势垒形成机制等。图 4(a)和图 4(b)分别为不同温度下 x = 0.11 样品相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 的频谱。从图 4(a)中可以看出, 随着频率的增加, 样品的相对介电常数先减小而后趋于某一定值, 这表明样品的相对介电常数随频率变化与晶粒晶界相关[11], 同时也再次说明, 样品的非线性特性与晶界有关。随着温度的升高样品的相对介电常数逐渐增大, 这可能是温度升高, 样品内偶极子浓度增加导致的。值得注意的是样品的相对介电常数在 1 kHz 、室温下可达到 3×10^3 , 这表明, $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$

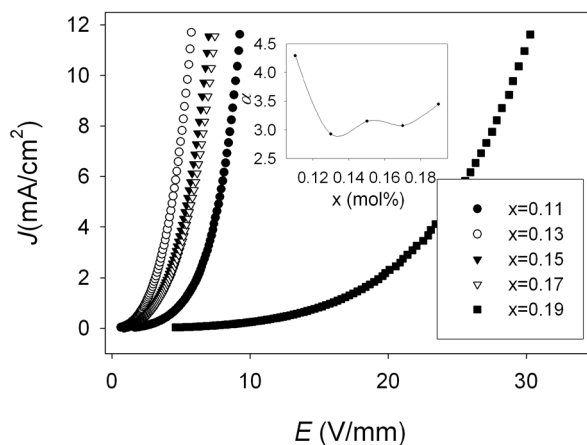


Figure 1. The nonlinear electrical property for all the samples, the inset is the nonlinear coefficient changing with Zn_2SnO_4 content

图 1. 样品电流、电压的非线性关系，插图是样品的非线性系数随 Zn_2SnO_4 含量的变化

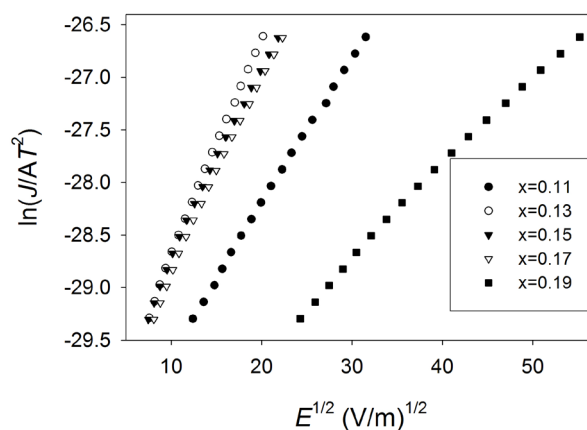


Figure 2. The relationship between $E_{1/2}$ and $\ln(J/AT_2)$ for all the samples

图 2. 样品 $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 的关系图

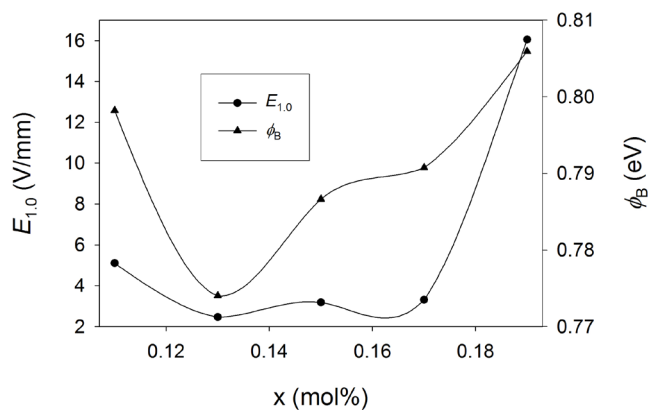


Figure 3. The variations of the barrier height ϕ_B and breakdown electrical field $E_{1,0}$ for all the samples

图 3. 样品势垒高度和压敏电压随 Zn_2SnO_4 含量的变化关系

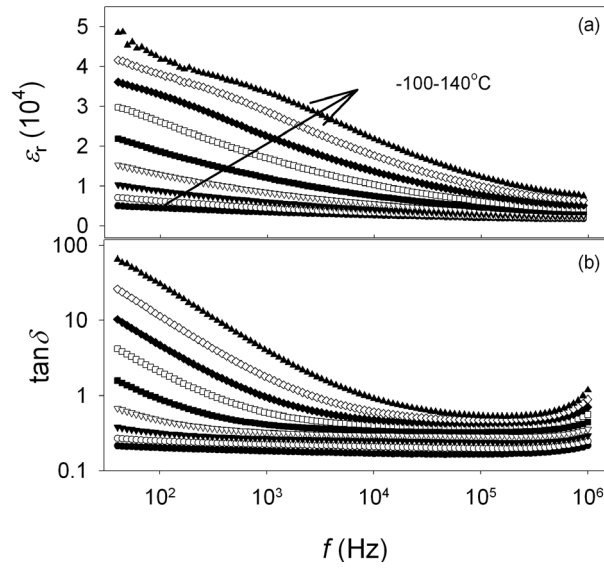


Figure 4. (a) The relative permittivity spectra and (b) dielectric loss spectra for the sample of $x = 0.11$ measured during $-100^{\circ}\text{C} - 140^{\circ}\text{C}$

图 4. (a) $-100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 范围内 $x = 0.11$ 样品的相对介电常数频谱; (b) 介电损耗频谱

复合陶瓷作为电容 - 压敏双功能材料, 在过电压保护、电机消燥、耐浪涌等领域有着极大的应用前景。从图 4(b)可以看出, 样品的介电损耗随频率的增加先减小后趋于饱和而后再增加, 高频区域损耗的增加由测试线路的电感引起。低频处较高的损耗说明电导损耗对介电损耗贡献较大

$$M^* = 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') = \varepsilon' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) + i\varepsilon'' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) = M' + M'' \quad (3)$$

为了分离电导对介电损耗的贡献, 我们根据(3)式将复介电常数 ε^* 转换成复模量 M^* , $x = 0.11$ 样品的电模量虚部 M'' 频谱如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着温度的变化, 电模量虚部频谱中出现了峰值, 且随着测量温度的升高, M'' 峰逐渐向高频区域移动。根据(4)式所示的 Arrhenius 关系,

$$f_p(T) = f_0 \exp(-E_{fp}/kT) \quad (4)$$

其中, f_p 为峰值处的频率, E_{fp} 为活化能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, f_0 为常数。图 5 插图给出了 $\ln(f_p/f_0)$ 与 $1000/T$ 之间的线性关系, 拟合可得活化能 E_{fp} 的值约为 0.38 eV, 这一数值比该材料的晶界势垒高度(约为 0.8 eV)低得多, 因此, 该弛豫过程不可能是晶界势垒引起的。据 Cheng 等人报道, ZnO 压敏陶瓷中存在氧空位, 其活化能约为 0.35 eV [17]。另据 Zang 等人报道, Cr_2O_3 掺杂的 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷中也出现了类似的介电弛豫现象, 其活化能约为 0.4~0.5 eV, 且认为该介电弛豫也是由氧空位引起的[13]。对于本文所研究的 $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ 复合陶瓷材料, 电模虚部频谱中出现的介电弛豫可能也是由氧空位引起的。

图 6 为 $x = 0.11$ 的样品在不同温度下的 $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 关系图, 从图中可以看出, 随着温度的升高, $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT_2)$ 之间的线性关系逐渐变得弯曲。本文在 $10 \mu\text{A}$ 处将所有曲线分为两部分, 并分别进行线性拟合, 得到不同温度下的晶界势垒高度, 如图 7 所示。从图 7 可以发现, 在较大电流区域和较小电流区域, 样品的势垒高度均随温度的升高而增大。随着温度的升高, 晶粒中的缺陷浓度将会增大, 载流子浓度也将增大, 这使得陶瓷晶粒中的费米能级靠近导带, 最终使得势垒高度 ϕ_b 增大[16], 载流子浓度的增大可能与氧空位的激活有关。

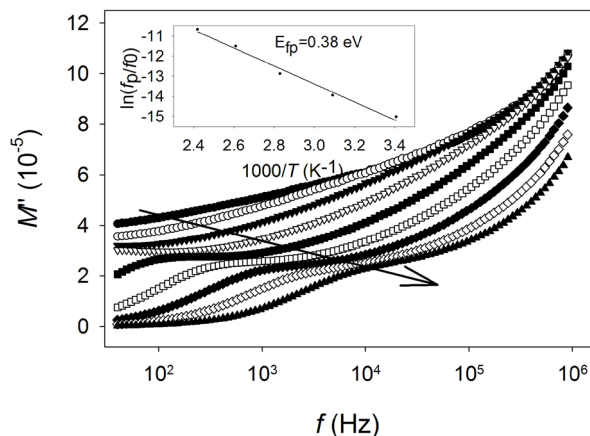


Figure 5. The electric modulus spectrum and the relationship between $\ln(f_p/f_0)$ and $1000/T$ for the sample of $x = 0.11$

图 5. $x = 0.11$ 样品的电模量虚部 M'' 频谱, 插图是 $\ln(f_p/f_0)$ 与 $1000/T$ 之间的线性关系

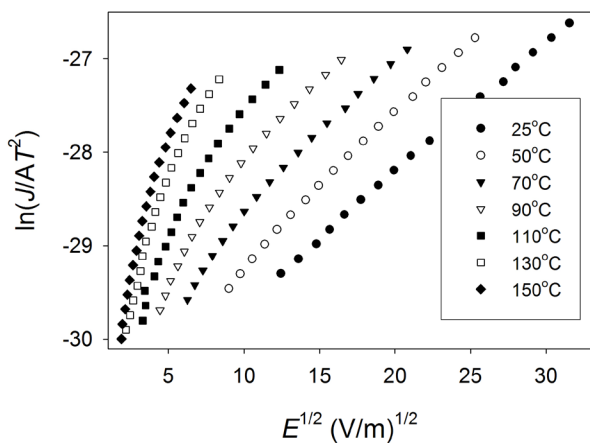


Figure 6. The relationship between $E_{1/2}$ and $\ln(J/AT^2)$ for the sample of $x = 0.11$ at different temperature

图 6. $x = 0.11$ 样品在不同温度下的 $E_{1/2}$ 与 $\ln(J/AT^2)$ 的关系

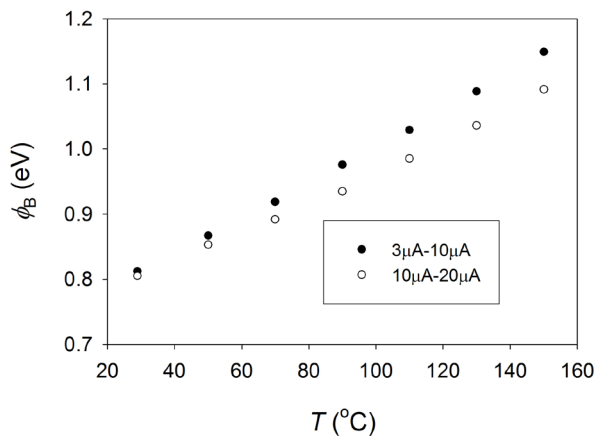


Figure 7. The barrier height changes with temperature for the sample of $x = 0.11$

图 7. 样品 $x = 0.11$ 的势垒高度随温度变化关系

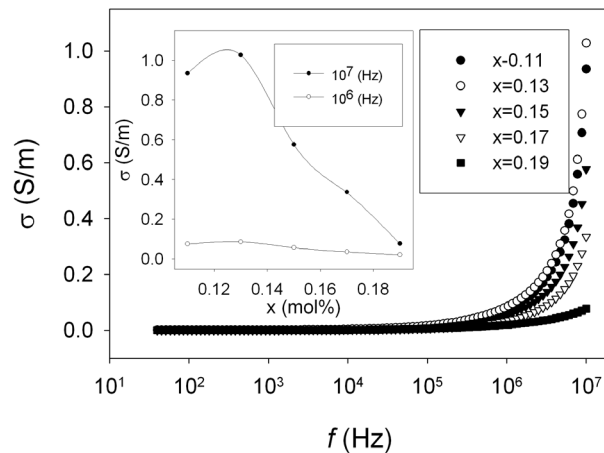


Figure 8. The ac conductivity spectrum for all the samples, the inset is the variations of the ac conductivity for all the samples at high frequency

图 8. 样品交流电导率随频率变化的关系, 插图是高频下样品交流电导率随样品组分变化的关系

样品的交流电导率 σ_{ac} 可表示为

$$\sigma_{ac} = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \quad (5)$$

其中 ε'' 为相对介电常数的虚部, ε_0 为真空介电常数, ω 为角频率。

图 8 为室温下所有样品交流电导率随频率的变化关系图, 从图中不难发现, 在频率较高时, 样品的电导率与频率具有很强的依赖关系, 随着频率的增大而急剧增大。在频率较低时样品的电导率随频率变化并不明显, 这种现象称为电导率的类直流特性。图 8 中插图为高频下 (10^6 , 10^7 Hz) 样品交流电导率随样品组分变化的关系图, 从图中可以看出, 随着 Zn_2SnO_4 含量的增加, 样品的交流电导率随先增加后减小, 在 $x = 0.13$ 处样品的交流电导率最大, 这表明样品在 $x = 0.13$ 处晶粒的半导化最明显。从图 3 和图 8 插图不难看出, 样品的压敏电压和交流电导率随 Zn_2SnO_4 含量的变化比较明显, Zn_2SnO_4 的掺入使得 SnO_2 - Zn_2SnO_4 复合陶瓷的晶粒能够半导化, 最终导致材料具有低压压敏特性。也就是说, Zn_2SnO_4 的掺入能够提高复合陶瓷中氧空位的浓度。由于 Zn_2SnO_4 为绝缘体[9], 随着其含量的增大, 复合陶瓷的电导率逐渐减弱, 压敏电压逐渐变高。但 Zn_2SnO_4 的掺入导致氧空位浓度增大的机制目前还并不清楚, 仍然需深入研究。

4. 结论

本次试验制备了致密的 SnO_2 - Zn_2SnO_4 复合陶瓷样品, 所有样品均具有电学非线性性质, 晶界势垒是 SnO_2 - Zn_2SnO_4 复合陶瓷具有电学非线性性质的重要原因, 氧空位对 SnO_2 - Zn_2SnO_4 复合陶瓷晶界势垒的形成以及晶粒的半导化起重要作用。 Zn_2SnO_4 的引入促进了晶界势垒的形成, 同时使得 SnO_2 - Zn_2SnO_4 复合陶瓷压敏电压达到了最低值。

基金项目

国家自然科学基金理论物理专项(11447008); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A480001)。

参考文献 (References)

- [1] 赵景畅, 李娴, 李龙土. 空气中烧结制备 SrTiO_3 基压敏电阻器的研究[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(1): 21-24.

- [2] 邢晓东, 谢道华, 胡明. 压敏电阻陶瓷材料的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(2): 21-24.
- [3] Su, W.B., Wang, J.F., Chen, H.C., *et al.* (2002) Nonlinear Electrical Behavior of the $\text{TiO}_2\cdot\text{WO}_3$ Varistor. *Journal of Applied Physics*, **92**, 4779-4783. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1503853>
- [4] Kuttly, T.R.N. and Philip, S. (1995) Low Voltage Varistors Based on SrTiO_3 Ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, **33**, 58-66. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)01205-9](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(94)01205-9)
- [5] Clarke, D.R. (1999) Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **82**, 485-502. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>
- [6] Zhang, C., Zhou, D., Lu, W., *et al.* (2001) Microstructure and Properties of Low-Voltage ZnO Varistor Ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **12**, 357-360. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011245624525>
- [7] Yamaoka, N., Masuyama, M. and Fukui, M. (1983) SrTiO_3 -Based Boundary Layer Capacitor Having Varistor Characteristics. *American Ceramic Society Bulletin*, **62**, 698-703.
- [8] Ji, H., Li, C., Meng, H., *et al.* (2005) Effects of Rare-Earth La_2O_3 Addition on Microstructures and Electrical Properties of SrTiO_3 Varistor-Capacitor Dual Functional Ceramics. *Journal of Rare Earths*, **23**, 55.
- [9] Zang, G.Z., Wang, J.F., Chen, H.C., *et al.* (2005) Nonlinear Electrical Behaviour of Composite $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ System. *Chinese Physics Letters*, **22**, 750-753. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/22/3/064>
- [10] Zang, G.Z., Wang, X.F., Li, L.B., *et al.* (2013) Sintering and Varistor Behaviour of $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ Composite Ceramics. *Journal of Electroceramics*, **31**, 134-137. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-013-9813-0>
- [11] Zang, G.Z., Lv, B.S., Li, L.B., *et al.* (2013) Effect of Zn_2SnO_4 on the Sintering and Electrical Properties of $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ Ceramics. *Journal of Electroceramics*, **30**, 228-231. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-013-9789-9>
- [12] Zang, G.Z., Li, L.B., Liu, H.H., *et al.* (2013) Impedance Performances of $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ Composite Ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **580**, 611-613. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.152>
- [13] Zang, G.Z., Zhou, F.Z., Cao, J.X., *et al.* (2014) Varistor and Dielectric Properties of Cr_2O_3 Doped $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ Composite Ceramics. *Current Applied Physics*, **14**, 1682-1686. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2014.07.002>
- [14] Li, J., Zhao, X., Gu, F., *et al.* (2012) Defects and DC Electrical Degradation in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics: Role of Oxygen Vacancy Migration. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 202905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4720151>
- [15] Lunkenheimer, P., Bobnar, V., Pronin, A.V., *et al.* (2002) Origin of Apparent Colossal Dielectric Constants. *Physical Review B*, **66**, Article ID: 052105. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.052105>
- [16] 王振林, 李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [17] 赵学童, 李建英, 贾然, 李盛涛. 直流老化及热处理对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响[J]. 物理学报, 2009, 62(7): 077701.