

文章编号: 1000-5862(2012)04-0379-04

Zn_{0.95}Co_{0.05}O 的介电性质研究

蔡厚贵¹, 刘毅²

(1. 毕节学院物理科学与技术学院, 贵州 毕节 551700; 2. 贵州大学理学院基础部, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 通过在高温下(473~1 073 K)对离子电导率、交流电导率以及介电常数和损耗的测量, 来研究 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 体系的电学及介电性质, 获得了体系的离子导电和交流导电的活化能, 以及介电常数和损耗随温度和频率的变化关系。

关键词: 氧化锌; 电导率; 介电

中图分类号: O 626.4

文献标志码: A

0 引言

氧化锌由于在发光器件、透明导体以及稀磁半导体方面的广泛应用而获得了大家的广泛关注^[1-5]。氧化锌的导电机理在其器件应用中起着关键的作用, 因此对导电机理的研究成为该材料研究的重要方向。虽然有众多的研究者研究了纯的和掺杂的氧化锌的导电机理^[6-9], 但其在高温下(300 K以上)的导电机理仍需深入探究。交流阻抗谱技术常常被用来研究固体氧化物材料的离子导电, 材料的晶粒子和晶界电导可以通过交流阻抗谱分开。另外, 通过交流电导和介电测量可以深入表征各种材料的电学性能, 从而研究其导电机理。

本文测量了Zn_{0.95}Co_{0.05}O 体系在300 K以上温度范围内的离子电导率、交流电导率以及介电性质, 获得了该体系的离子导电和交流导电的活化能以及介电常数和损耗随温度和频率的变化关系。

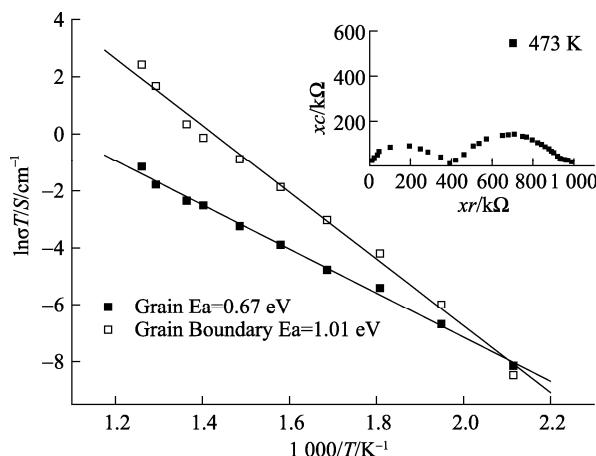
1 实验过程

Zn_{0.95}Co_{0.05}O 粉末样品通过常规的固相反应法获得。将 ZnO 和 Co₂O₃ 按比例混合后分别在 800 °C 和 900 °C 进行煅烧, 中间过程需对粉体进行反复的研磨混合均匀。最后, 将粉末压片后在 1 120 °C 下烧结 15 h, 并自然降温。

样品的晶体结构使用粉末 X 射线衍射仪 MXP18AHF 进行测定, 测试结果表明, 制备的样品在室温下具有单相 wurtzite 结构。将片状样品的两面涂覆上银浆作为测试电极, 使用 ZL5-LCR 智能阻抗测试仪测量样品的阻抗谱和介电常数, 测试频率 10~100 kHz。

2 结果与讨论

Zn_{0.95}Co_{0.05}O 在 473 K 温度下测试的交流阻抗谱如图 1 所示。2 个分离的半圆分别对应晶粒和晶界电导, 高频段对应晶粒电导, 低频段对应晶界电导。晶粒和晶界电导率的大小可以从阻抗谱获得。



注: 插图为 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 在 473 K 时的交流阻抗谱

图 1 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 样品晶粒和晶界离子电导的 Arrhenius 曲线

图 1 分别显示了晶粒和晶界电导率随温度的变化关系。 $\ln\sigma \sim 1/T$ 关系曲线显示出良好的线性关系, 表明了样品中的氧空位导电性。氧化锌样品中氧空位的出现是由于样品在烧结过程中氧的轻微丢失, 其过程可用 $O_O \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + V_O^{..} + 2e'$ 反应式来表示, 电导率和温度之间的关系可以用 Arrhenius 关系来表示: $\sigma = \sigma_0 T \exp(-E/(kT))$, 其中 σ_0 为指前因子, k 为 Boltzmann 常数, E 为电导活化能。通过计算, 样品的晶粒电导活化能为 0.6 eV, 晶界电导活化能为 1.01 eV。

图 2 显示了在 473~1 073 K 温度范围内, 材料在不同频率下(0.1, 1, 10, 100 kHz)的交流电导率。交流电导率关于频率的关系可以用介电常数 $\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon \operatorname{tg}\delta$ 来计算, 其中 ω 是圆频率, ϵ_0 是真空中的介电常数。从图 1 可以看出, 样品为半导体输运特性, 同时在不同的温度区域电导率曲线发生明显的变化, 在高温区域, 电导率与频率近似无关。而在低温区域, 电导率随频率产生了离散现象, 即随着频率的增加, 电导率上升。在 2 个温度区域, 从 $\ln\sigma \sim 1000/T$ 曲线, 可以分别计算电导活化能如表 1 所示。从表 1 可以看出, 在低温区域电导活化能随频率的增加而逐渐减小, 这表明外加频率能增强电子在 2 个局域态间的跳跃能力^[10]。

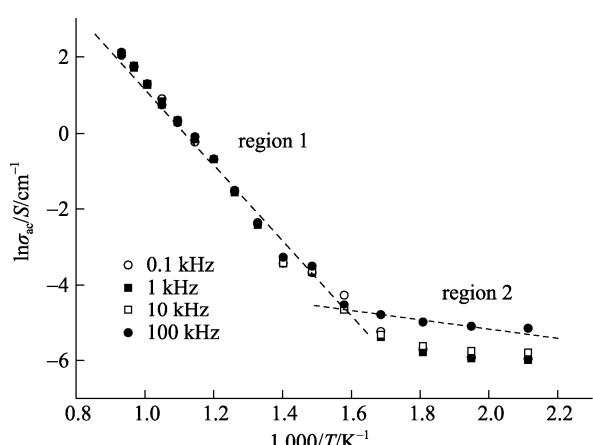
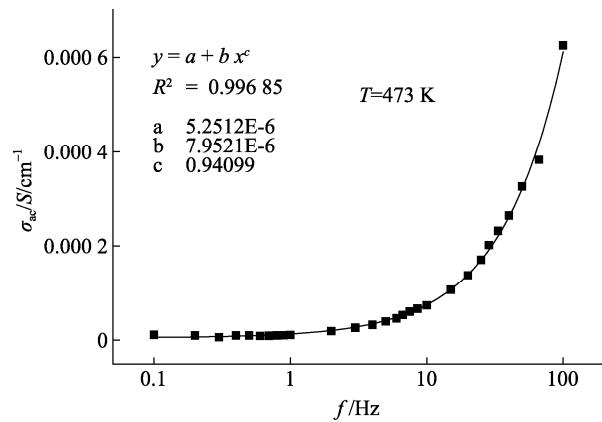


图 2 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品在不同频率下的交流电导率和温度关系曲线

表 1 交流电导活化能

f/kHz	0.1	1	10	100
$Ea/\text{eV}(\text{region1})$	0.90	0.92	0.92	0.89
$Ea/\text{eV}(\text{region2})$	0.14	0.11	0.09	0.07

图 3 显示了交流电导率随频率的变化关系曲线。通过实验数据的拟合, 发现样品的电导率和频率之间满足 UDR 关系式^[11-12]: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, 其中 σ_{dc} 为直流电导率, n 代表迁移离子和晶格间的作用程度, 指前因子 A 代表极化的强度。通过 UDR 理论, 可知电导率随频率的变化规律在本质上和载流子的极化过程有关。经计算, 该样品的 $n=0.94$ 。



注: 实线代表对数据的 UDR 拟合

图 3 在 473 K 时材料的交流电导率随频率的变化

图 4 为 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品在不同温度下介电常数和损耗随频率的变化关系。可以发现, 在频率较低时, 介电常数和损耗显示出较大的值, 随着频率的增加, 其值逐渐减小。样品介电性质随外加电场

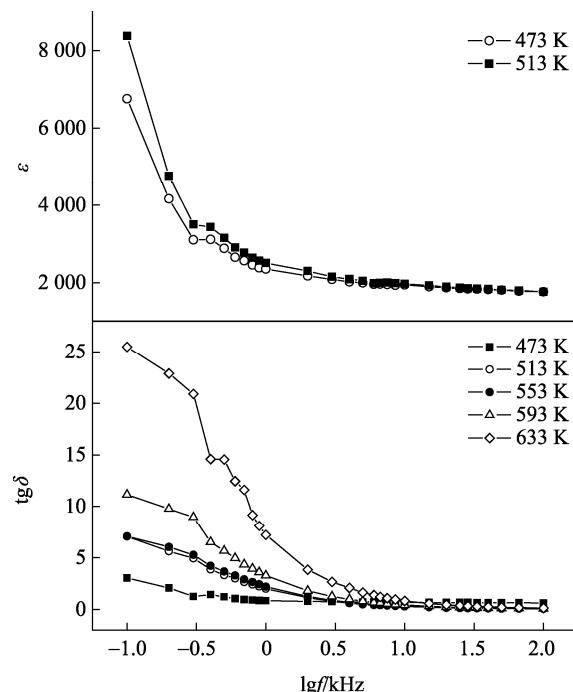


图 4 材料在不同温度下的介电常数和损耗随频率的变化

频率的变化关系遵循以下的机理^[12]: 在低频时, 极化子的方向和外加电场保持一致, 因此介电常数 ε 具有较高的值, 为表面极化过程。当频率增加时, 极化子开始落后于电场的变化, 介电常数 ε 逐渐减小。当外场频率增加到比较高的数值时, 极化子逐渐跟不上电场的变化, 介电常数 ε 快速减小。与介电常数的变化类似, 介电损耗 $\operatorname{tg}\delta$ 大小也随频率的增加而减小。

介电常数 ε 和介电损耗 $\operatorname{tg}\delta$ 在不同频率下随温度的变化关系如图5所示, 可以发现, 二者都随温度的增加而增加, 具有相同的温度变化规律。这说明了材料的极化驰豫过程具有热激活的特征^[13]。在半导体材料 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 中, 载流子不再是自由的, 而是被局域化的, 从而产生了极化现象。随着温度的增加, 载流子数目呈指数增加, 产生了更进一步的空间极化现象, 从而导致介电常数 ε 和介电损耗 $\operatorname{tg}\delta$ 的进一步增加。

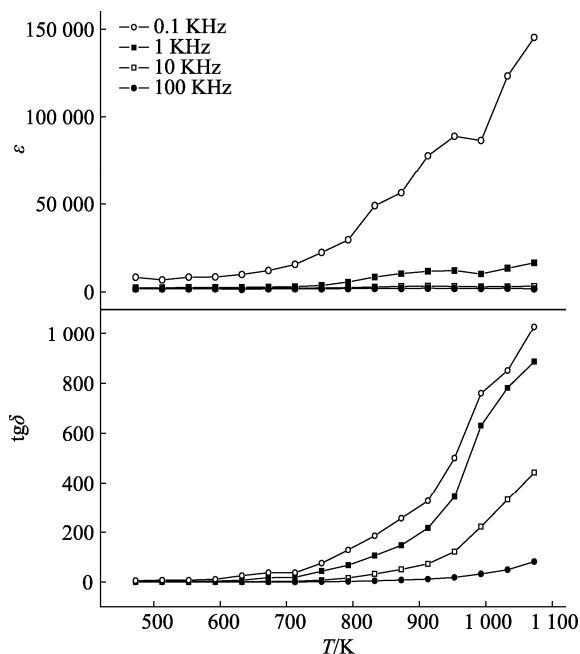


图5 材料在不同频率下的介电常数和损耗随温度的变化

3 结论

本文研究了 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 半导体材料的电学及介电性质。通过交流阻抗谱技术研究了材料的离子导电性, 研究结果表明: 材料的晶粒和晶界电导活化能分别为0.67 eV和1.01 eV。交流电导率测量显示出材料的半导体输运特征, 交流电导率在高温段

显示出与频率无关的特性, 而在低温段表现出频率离散性。交流电导率随频率的变化符合UDR机理。介电特性测量表明该材料的介电常数和介电损耗强烈依赖于频率和温度的变化。

4 参考文献

- [1] Service F R. Will UV lasers beat the blues? [J]. Science, 1997, 276: 895-897.
- [2] Makino T, China C H, Nguen T T, et al. Radiative and nonradiative recombination processes in lattice-matched (Cd, Zn)O/(Mg, Zn)O multiquantum wells [J]. Appl Phys Lett, 2001, 77: 1632-1634.
- [3] Webb J B, Williams D F, Buchanan M. Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering [J]. Appl Phys Lett, 1981, 39: 640-645.
- [4] Sato H, Minami T, Tamura Y, et al. Aluminium content dependence of milky transparent conducting ZnO: Al films with textured surface prepared by dc magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1994, 246: 86-91.
- [5] Khare N, Kappers M J, Wei M, et al. Macmanus-driscoll, defect-induced ferromagnetism in Co-doped ZnO [J]. Adv Mater, 2006, 18: 1449-1452.
- [6] Han Jiaping, Shen Mingrong, Cao Wenwu, et al. Hopping conduction in Mn-doped ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 67-70.
- [7] Hong Y W, Kim J H. The electrical properties of Mn_3O_4 -doped ZnO [J]. Ceramics International, 2004, 30: 1301-1306.
- [8] Kuo S T, Tuan W H, Shieh J, et al. Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO [J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27: 4521-4526.
- [9] Jayakumar O D, Gopalakrishnan I K, Kulshreshtha S K. The structural and magnetization studies of Co-doped ZnO co-doped with Cu: Synthesized by co-precipitation method [J]. J Mater Chem, 2005, 15: 3514-3518.
- [10] Okutan M, Basaran E, Bakan H I, et al. AC conductivity and dielectric properties of co-doped TiO₂ [J]. Physica B, 2005, 364: 300-305.
- [11] Jonscher A K. The ‘universal’ dielectric response [J]. Nature, 1977, 267: 673-679.
- [12] Jonscher A K. Dielectric relaxation in solid [M]. London: Chelsea Dielectric Press, 1983: 1-6.
- [13] Zaki H M. Temperature dependence of dielectric properties for copper doped magnetite [J]. J Alloys Compd, 2007, 439: 1-8.

The Study on Electrical and Dielectric Properties of $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$

CAI Hou-gui¹, LIU Yi²

(1. College of Physical Science and Technology, Bijie University, Bijie Guizhou 551700, China;
2. Department of Basic Course, College of Science, Guiyang University, Guiyang Guizhou 550025, China)

Abstract: The electrical and dielectric properties of $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ were studied by measuring the ionic conductivity, alternating current (ac) conductivity, as well as dielectric constant and dielectric loss at high temperatures (473~1073K). The activation energy for ionic conductivity and ac conductivity was obtained. The dielectric constant ϵ and dielectric loss $tg\delta$ as function of temperature and frequency were also investigated.

Key words: zinc oxide; conductivity; dielectric

(责任编辑: 冉小晓)

(上接第 357 页)

- [8] Takashi K, Suzuki N. A simple characterization of fuzzy subgroups [J]. Information Sciences, 1993, 73(1/2): 41-55.
- [9] 付云鹏. 权与模糊化拓扑 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2008, 35(1): 7-10.
- [10] 付云鹏, 王利香, 袁学海. 权及其与凸模糊集之间的关系 [J]. 潍坊学院学报, 2011, 11(2): 60-61.
- [11] Krassimir T. Intuitionistic fuzzy sets [J]. Fuzzy Sets and Systems, 1986, 20(1): 87-96.

The Relation of Intuitionistic Weight with Intuitionistic Fuzzy Topological

FU Yun-peng¹, YUAN Xue-hai², XU Hong-yan¹, WANG Li-xiang³,

(1. School of Information, Liaoning University, Shenyang Liaoning 110036, China;
2. School of Control Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116024, China;
3. School of Mathematics and Information Science, Weifang College, Weifang Shandong 261061, China)

Abstract: Intuitionistic weight and intuitionistic fuzzy topological are introduced. It has shown that intuitionistic fuzzy topological can be characterized by making use of intuitionistic weight, and the method is given. Furthermore, it has given a concrete description of using the notion of intuitionistic weight. It has proved that intuitionistic weight can describe intuitionistic fuzzy topological, and on the contrary, intuitionistic fuzzy topological also can describe intuitionistic weight. In the end, the one to one relation between intuitionistic weight and intuitionistic fuzzy topological is given.

Key words: weight; intuitionistic weight; fuzzy topological; intuitionistic fuzzy topological

(责任编辑: 曾剑锋)