

Er₂O₃ 掺杂 ZnO 压敏陶瓷的制备及其电学性能

王林雪, 赵能慧, 苏锦锋, 曹文斌

(陕西科技大学文理学院, 半导体材料与器件研究中心, 西安 710021)

摘 要: 研究了 Er₂O₃ 掺杂对 ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响。Er₂O₃ 掺杂后, 部分 Er 固溶于富 Bi 相中, 对 ZnO 压敏陶瓷的晶界特性和电学性能产生了较大影响。随着 Er₂O₃ 掺杂量从 0.09% (质量分数) 增大到 0.35%, 样品晶界电阻率不断减小, 漏电流密度不断增大, 双 Schottky 晶界势垒高度和非线性系数先增大后减小, 击穿场强不断增大; 当 Er₂O₃ 掺杂量为 0.27% 时, 所得 ZnO 压敏陶瓷非线性系数达到 54.4 ± 1.5 , 击穿场强为 $(470.1 \pm 2.8) \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, 漏电流密度为 $(1.9 \pm 0.1) \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 损耗角正切 $\tan\delta$ 始终小于 0.03, 样品综合电学性能最优, 性能参数标准偏差均较小, 说明样品具有较好的制备可重复性, 为 Er₂O₃ 掺杂高性能 ZnO 压敏陶瓷的制备提供了借鉴。

关键词: 氧化锌; 压敏陶瓷; 氧化铒掺杂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3059-08

网络出版时间: 2023-09-11



Preparation and Electrical Properties of Er₂O₃-Doped ZnO Varistors

WANG Linxue, ZHAO Nenghui, SU Jinfeng, CAO Wenbin

(Research Center for Semiconductor Materials and Devices, School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The effect of Er₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ varistor was investigated. A part of Er is dissolved in the Bi-rich phase as doping Er₂O₃, which has a great influence on the grain boundary characteristics and electrical properties of ZnO varistors. The grain boundary resistivity decreases, the leakage current density increases, the double Schottky grain boundary barrier height and the nonlinear coefficient firstly increase and then decrease, and the breakdown field strength increases with increasing Er₂O₃ content from 0.09% to 0.35% (in mass fraction). The ZnO varistors obtained have a nonlinear coefficient of 54.4 ± 1.5 , a breakdown field strength of $(470.1 \pm 2.8) \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, a leakage current density of $(1.9 \pm 0.1) \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, and a loss tangent of less than 0.03 at Er₂O₃ doping content of 0.27%, showing the optimum comprehensive electrical properties. The standard deviation of the performance parameters is small, indicating that the samples have a good reproducibility. This work provides a reference for the preparation of Er₂O₃-doped ZnO varistor ceramics with the excellent performance.

Keywords: zinc oxide; varistor; erbium oxide doping

ZnO 压敏陶瓷具有优异的非线性伏安特性和浪涌吸收能力, 将其并联于用电器, 可保护用电器免受瞬时大电流脉冲的冲击^[1-3]。非线性系数反映着 ZnO 压敏陶瓷对用电器保护的响应速度; 非线性系数越大, 则响应速度越快, 对用电器的保护越及时。漏电流越小, 则电路正常工作时来自压敏陶瓷的热损耗和发热越小, 同时也可延长压敏陶瓷的使用寿命。

高非线性系数、低漏电流 ZnO 压敏陶瓷的制备一直是研究人员关注的重点。非线性性能的高低主要取决于 ZnO 晶粒之间形成的双 Schottky 势垒, 而 ZnO 晶粒内部和晶界处缺陷分布又影响着双 Schottky 势垒特性^[4-5]。研究人员主要通过掺杂来改善 ZnO 压敏陶瓷中缺陷分布, 进而提高双 Schottky 势垒高度和非线性性能^[2]。Bi₂O₃ 或 Pr₆O₁₁ 是基本掺杂物, 可在烧结过程中形成液相, 充分分布在 ZnO

收稿日期: 2023-06-16。 修订日期: 2023-07-18。

基金项目: 国家自然科学基金(12005125, 51802183)。

第一作者: 王林雪(1991—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2023-06-16. Revised date: 2023-07-18.

First author: WANG Linxue (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wanglinxue@sust.edu.cn

晶界处, 为晶界处双 Schottky 势垒的形成提供了基本条件^[6-7]。Co₂O₃、MnO₂、Cr₂O₃ 和 Sb₂O₃ 是常见掺杂物, 部分固溶进入 ZnO 晶格中改变 ZnO 晶粒的施主缺陷浓度和电阻率, 部分分布在晶界处形成第二相以调节 ZnO 晶粒尺寸和微观结构均匀性, 也可固溶进入晶界处 Bi₂O₃ 中改善其缺陷分布^[4, 8-9]。稀土元素离子半径较大, 将其掺入 ZnO 压敏陶瓷, 主要分布在 ZnO 晶界处, 对 ZnO 压敏陶瓷的微观结构和双 Schottky 势垒具有良好的调控作用^[10]。研究人员对稀土氧化物 Er₂O₃ 掺杂对不同体系 ZnO–Pr₆O₁₁ 基或 ZnO–V₂O₅ 基压敏陶瓷影响的研究发现, Er₂O₃ 掺杂后主要以 Er₂O₃ 相或 ErVO₄ 相的形式存在于晶界处, 可提高样品非线性系数, 但漏电流仍较大, 可达数十至数百 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[11-13]。Sendi 以平均颗粒尺寸 20 nm 的 ZnO 粉体为原料, 制备了 Er₂O₃ 掺杂 ZnO–Bi₂O₃–Mn₂O₃ 压敏陶瓷, 非线性系数达到 43~62, 但漏电流达到 270~622 μA ^[14]。Zhang 等研究了 Er₂O₃ 掺杂对 ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₃O₄–MnO₂–Cr₂O₃–NiO–AgO–Al(NO₃)₃·9H₂O 压敏陶瓷的影响, 其非线性系数最高达 46, 漏电流随 Er₂O₃ 掺杂量的增多由 2.5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 5.7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 但其配方包含 10 种氧化物, 在制备过程中很难控制其结构均匀性, 进而影响电学性能的可靠性^[15]。

ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ 为非常重要的基础配方, 研究人员在此基础上掺杂, 得到了电学性能优异的 ZnO 压敏陶瓷^[16-18]。曹文斌等前期研究了烧结温度和升温速率对 ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ 压敏陶瓷的影响^[19-20]。在此基础上, 研究了 Er₂O₃ 掺杂对 ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响, 并制备出非线性系数较高, 漏电流较小的 ZnO 压敏陶瓷。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相烧结法制备 ZnO 压敏陶瓷样品, 原料配比为: [95.05% (摩尔分数) ZnO+0.7% Bi₂O₃+1.0% Co₂O₃+1.0% Sb₂O₃+0.5% Cr₂O₃+0.5% MnO₂+1.25% SiO₂]+x% (质量分数) Er₂O₃ (x=0.09, 0.18, 0.27 和 0.35)。将原料粉体、锆球、去离子水以质量比为 1:2:2 加入尼龙球磨罐, 在 500 r·min⁻¹ 转速下球磨 3 h 进行混合, 之后进行干燥、研磨, 将所得粉体、去离子水、4% (质量分数) 聚乙烯醇(PVA)溶液以质量比为 5:4:1 再次进行球磨混合, 并干燥、研磨、

过筛, 取中间尺寸颗粒, 在 468 MPa 条件下进行单轴压制, 得到直径为 8 mm、厚度为 1.5 mm 的生坯。将生坯在 600 °C 煅烧 5 h 进行排胶, 并以 3 °C·min⁻¹ 升温速率加热至 1 000 °C 保温 2 h, 再以 5 °C·min⁻¹ 的降温速率冷却至室温, 即得到 ZnO 压敏陶瓷样品。为进行电学性能测试, 将所得样品上下表面抛光、涂银, 并在 600 °C 煅烧 10 min, 以制备银电极。

1.2 样品表征

采用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对所得样品的物相进行分析。为避免因抛光腐蚀表面导致部分物相被腐蚀, 采用 Apreo S4800 型扫描电子显微镜(SEM)背散射模式对样品断面形貌进行表征, 同时使用其 X 射线能谱(EDS)功能分析样品断面元素分布特征, 通过统计同一样品不同区域多张 SEM 照片中 ZnO 晶粒的尺寸和数量得到样品的晶粒尺寸分布柱状图和平均晶粒尺寸 d 。采用 Keithley 2410 型数字源表测试样品的电场强度–电流密度 (E – J)特性, 击穿场强 $E_{1\text{ mA}}$ 取电流密度为 1 mA·cm⁻² 时对应的电场强度, 漏电流密度 J_L 取电场强度为 0.75 $E_{1\text{ mA}}$ 时对应的电流密度, 非线性系数 α 则由式 (1)求得。

$$\alpha=1/\lg(E_2/E_1) \quad (1)$$

式中: E_2 和 E_1 分别取电流密度为 1 mA·cm⁻² 和 0.1 mA·cm⁻² 时对应的电场强度。在相同实验条件下重复 3 次以上实验, 并对所得样品进行 E – J 特性测试, 由此计算出非线性系数、击穿场强和漏电流的平均值和标准偏差, 并挑选电学性能参数最接近平均值的样品进行其他测试。采用 HIOKI IM3536 型 LCR 测试仪测试样品的介电–频率特性和阻抗–频率特性。

2 结果与讨论

图 1 为不同含量 Er₂O₃ 掺杂 ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Co₂O₃–MnO₂–Cr₂O₃–SiO₂ 压敏陶瓷样品的 XRD 谱。由图 1a 可见, 样品主晶相均为 ZnO, 同时均出现了尖晶石相和富 Bi 相的衍射峰。由图 1b 可以看出, 样品还出现了 Er₂O₃ 相的衍射峰, 且随着 Er₂O₃ 掺杂量的增大而不断增强。在 Er₂O₃ 掺杂不同体系 ZnO 压敏陶瓷中, Er₂O₃ 相同样是 Er 的主要存在形式之一^[12, 14-15]。

图 2 为不同 Er₂O₃ 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片。由图 2 可见, 所有样品相对密度均较高, 仅存在少量气孔。为了进一步分析样品的微观结构, 图 3 给出了 Er₂O₃ 掺杂量为 0.27% 时所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 EDS 元素分布图像。Zn、Co、Si、Er

元素分布图像中存在明显近黑色区域,且分布相同,与样品在此区域存在凹坑有关^[21]。结合图 2 和图 3 可知, Zn 与 Bi 分布近似互补,图 2 中大量分布的主晶粒为 ZnO 晶粒,富 Bi 相由于烧结过程中液化,形成网状薄层,分布在 ZnO 晶界处,促进双 Schottky

势垒的形成及非线性电学性能的改善。Sb 和 Cr 分布相似,作为构成尖晶石相的主要元素,同样分布在 ZnO 晶界处,可调节 ZnO 晶粒长大速率并改善坯体微结构。Co 和 Mn 在 ZnO 晶粒、富 Bi 相及尖晶石相中的分布较均匀。Si 有明显的富集,但由于

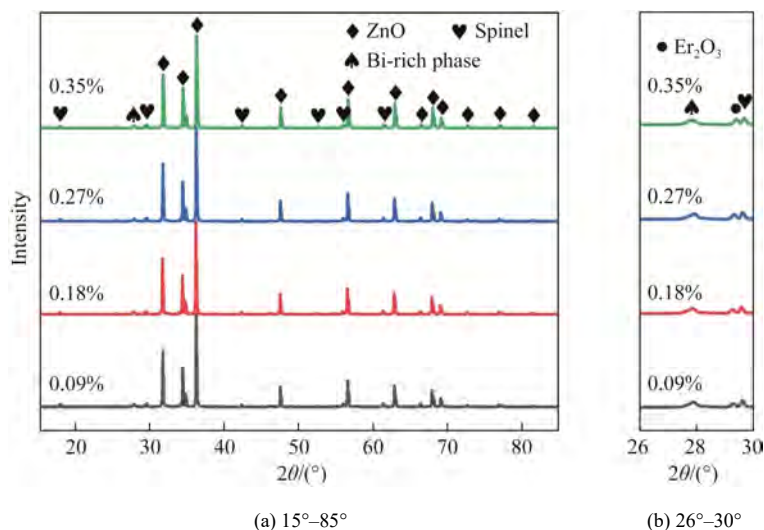


图 1 不同 Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO varistor samples with different Er_2O_3 doping

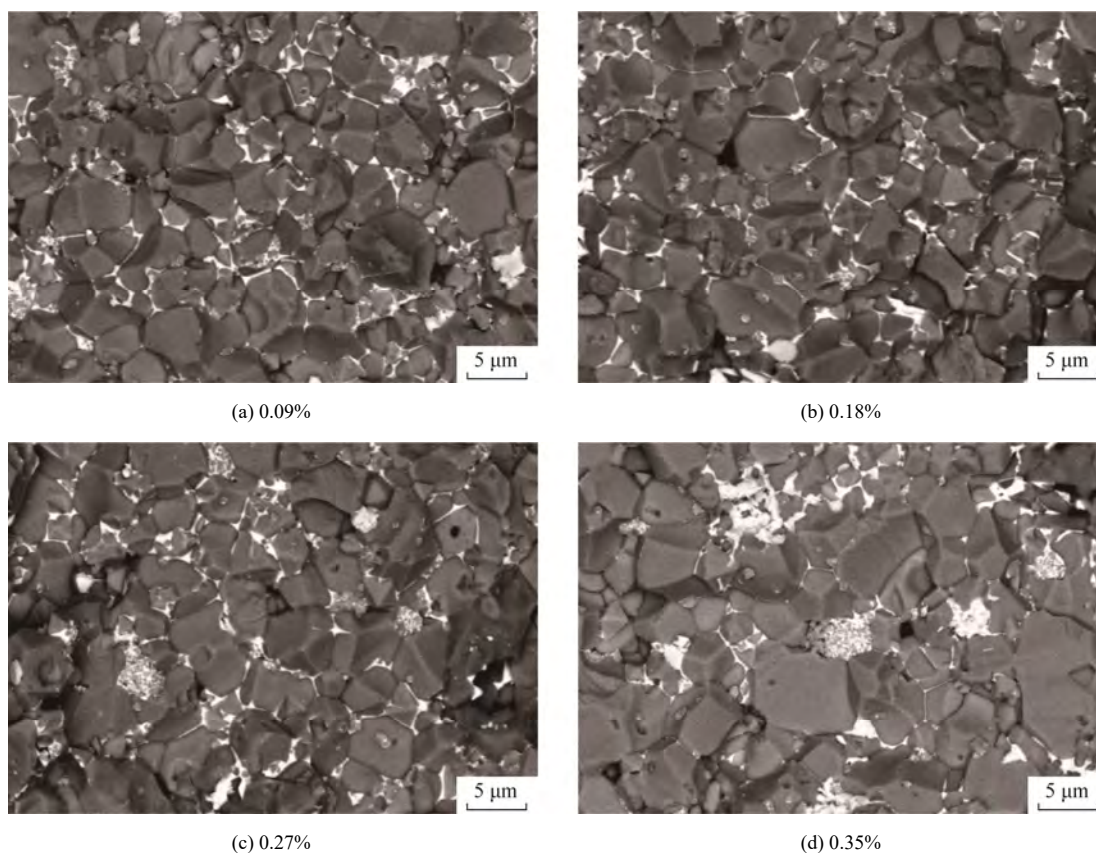


图 2 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

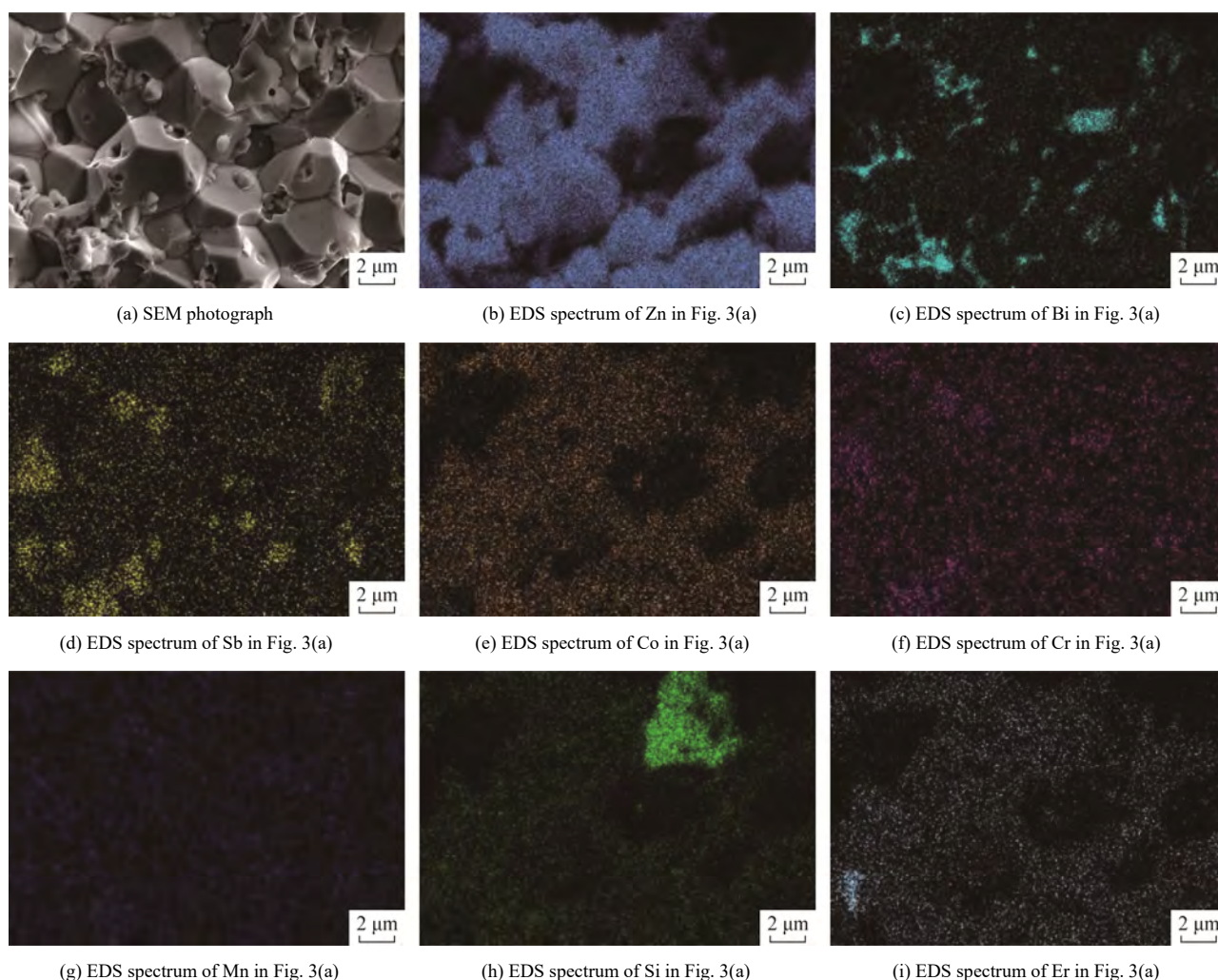


图3 Er_2O_3 掺杂量为 0.27% 所得 ZnO 压敏陶瓷样品的 SEM 照片和对应不同元素的 EDS 元素分布图

Fig. 3 SEM photographs and EDS spectra of ZnO varistor sample obtained with Er_2O_3 content of 0.27%

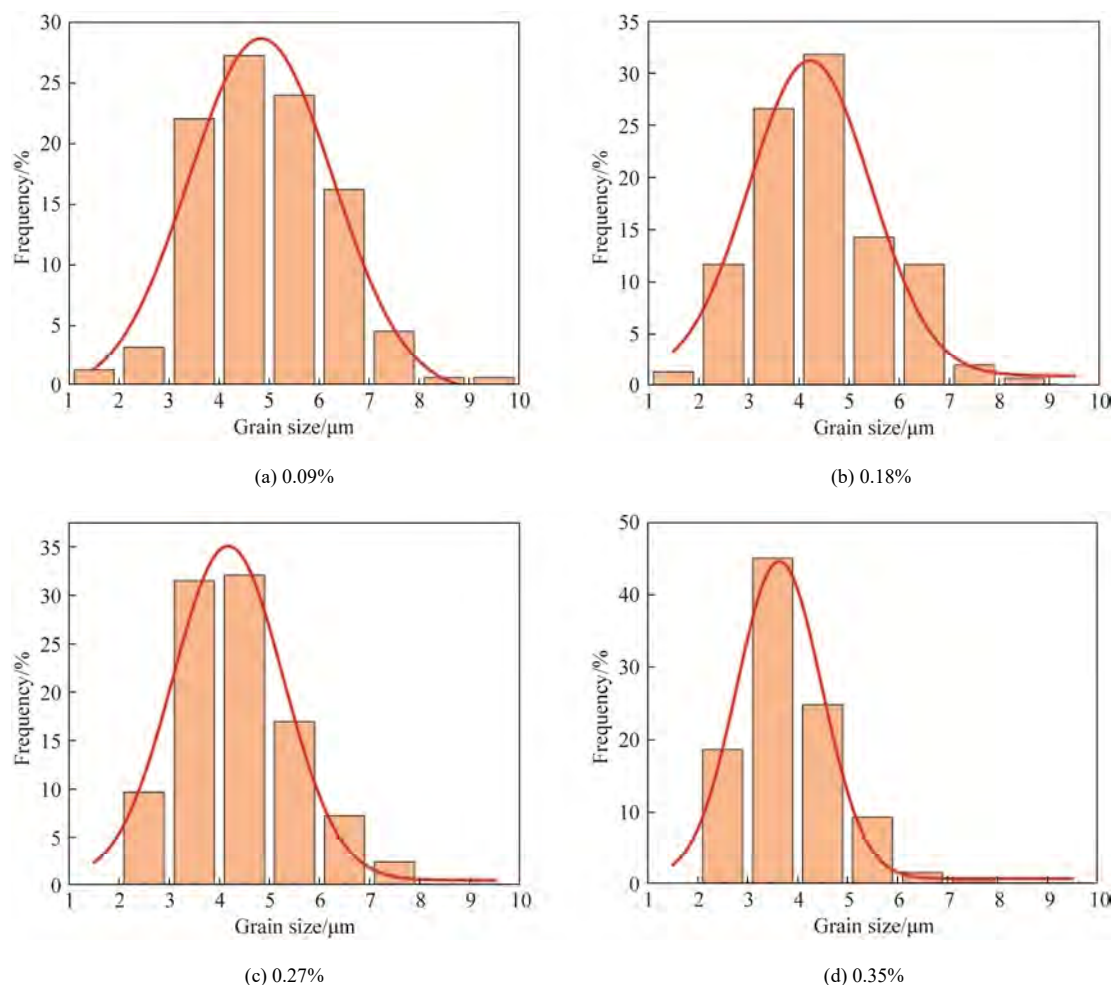
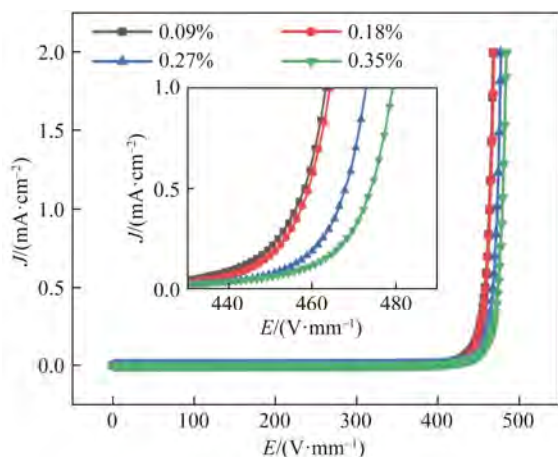
含量较少, 在 XRD 谱中未发现含 Si 物相的衍射峰。 SiO_2 掺杂 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷中通常存在 Zn_2SiO_4 相, 分布在 ZnO 晶界处, 起到阻碍晶粒长大的作用^[4, 22–24]。Er 与 Bi 分布存在重合, 说明富 Bi 相中固溶有一定含量 Er 元素。Verkerk 等发现 Bi_2O_3 和 Er_2O_3 混合后可形成 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ (当 x 取值小于 0.455 时), 即 Er^{3+} 在 Bi_2O_3 晶格中具有非常大的固溶度^[25]。结合 XRD 可知, 部分 Er 元素以 Er_2O_3 相的形式存在。同时, ZnO 晶粒中也固溶有部分 Er 元素, 但其固溶度较低^[15]。图 4 给出了不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品中 ZnO 晶粒尺寸分布柱状图, 平均晶粒尺寸见表 1。随着 Er_2O_3 掺杂量的增大, ZnO 平均晶粒尺寸从 $4.9\ \mu\text{m}$ 减小至 $3.8\ \mu\text{m}$, 归因于分布在 ZnO 晶界处的 Er_2O_3 晶粒阻碍了 ZnO 晶粒长大。

图 5 为不同 Er_2O_3 掺杂条件下 ZnO 压敏陶瓷样品的 $E-J$ 特性曲线。由图 5 可见, 所有样品均展现

出了良好的非线性伏安特性, 在 $450\ \text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ 左右的场强下, $E-J$ 曲线有明显的拐点。

根据 $E-J$ 特性曲线可计算出样品的非线性系数、击穿场强和漏电流密度等电学性能参数(见表 1)。随着 Er_2O_3 掺杂量从 0.09% 增大到 0.35%, 样品的非线性系数从 49.4 增大到 54.4, 进一步减小到 49.1, 击穿场强从 $443.4\ \text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ 逐步增大到 $481.9\ \text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$, 漏电流密度总体上从 $0.7\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $3.1\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。ZnO 晶粒尺寸减小, 使得单位厚度晶界数量增多, 进而导致击穿场强逐步增大。在本人前期研究中, 在相同的工艺下制备了 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 压敏陶瓷, 其非线性系数为 43.4, 漏电流密度为 $4.5\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[20]。

表 2 为不同组分 Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷的电学性能参数(取非线性系数最大时对应的电学性能参数)。对于 Er_2O_3 掺杂 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$ 或 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷, 其漏电流密度均较大, 在

图 4 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的晶粒尺寸分布柱状图Fig. 4 Grain size distribution histograms of ZnO varistor samples obtained with different amounts of Er_2O_3 

Inset is partial enlarged detail.

图 5 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的 E - J 特性曲线
Fig. 5 E - J characteristics of the ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

实际应用中易导致压敏电阻热损耗较大, 并易造成器件损坏^[11-15]。当 Er_2O_3 掺杂量为 0.27% 时, 所得 ZnO

压敏陶瓷的性能最优, 非线性系数达到 54.4 ± 1.5 , 击穿场强为 $(470.1 \pm 2.8) \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, 漏电流密度仅为 $(1.9 \pm 0.1) \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。同时, 三者标准偏差均较小, 说明样品具有较好的制备可重复性。 Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷不仅具有较高的非线性系数, 同时相比文献中所得 Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷^[11-15], 其漏电流明显较小。

双 Schottky 晶界势垒高度是 ZnO 压敏陶瓷重要的晶界特性参数, 对其电学性能有较大影响。当 1 种半导体材料在一定温度和电场范围内只有 1 种激活机制时, 其电阻率 ρ 符合式(2)^[21,26-28]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

进一步可得:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_a}{kT} \quad (3)$$

其中: E_a 为激活能; ρ_0 为虚拟常数; k 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度。对于 ZnO 压敏陶瓷, 在预击

穿区低电场下, 导电机理以电子热激发射为主, 即电子在电场及环境温度的作用下获得能量并越过双

Schottky 晶界势垒。此时样品电阻率与温度关系符合式(2), 激活能 E_a 即为双 Schottky 晶界势垒高度 ϕ_b 。

表 1 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的晶粒尺寸和电学性能参数

Table 1 Grain size and electrical performance parameters of ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

Doping mass fraction/%	$d/\mu\text{m}$	α	ϕ_b/eV	$E_1/\text{mA}/(\text{V}\cdot\text{mm}^{-1})$	$J_L/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\rho_g/(\Omega\cdot\text{cm})$	$\rho_{gb}\times 10^{-9}/(\Omega\cdot\text{cm})$
0.09	4.9	49.4±2.1	0.43	443.4±21.2	0.7±0.4	18.2	8.3
0.18	4.4	53.5±0.8	0.57	469.9±4.8	2.0±0.2	15.0	6.6
0.27	4.3	54.4±1.5	0.78	470.1±2.8	1.9±0.1	19.4	6.2
0.35	3.8	49.1±5.6	0.55	481.9±3.7	3.1±0.7	18.5	1.8

表 2 不同组分 Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷的电学性能参数

Table 2 Electrical performance parameters of Er_2O_3 -doped ZnO varistors with different compositions

Composition	α_{max}	$E_1/\text{mA}/(\text{V}\cdot\text{mm}^{-1})$	$J_L/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Reference
ZnO– Bi_2O_3 – Sb_2O_3 – Co_2O_3 – MnO_2 – Cr_2O_3 – SiO_2 – Er_2O_3	54.4±1.5	470.1±2.8	1.9±0.1	This work
ZnO– V_2O_5 – MnO_2 – Nb_2O_5 – Er_2O_3	55	740.8	128	[11]
ZnO– Pr_6O_{11} – CoO – Cr_2O_3 – Al_2O_3 – Er_2O_3	39.1	453.0	17.1	[12]
ZnO– V_2O_5 – MnO_2 – Nb_2O_5 – Er_2O_3	154	1 520	130	[13]
ZnO– Bi_2O_3 – Mn_2O_3 – Er_2O_3	62.3	5 482.2	270.4*	[14]
ZnO– Bi_2O_3 – Sb_2O_3 – NiO – MnO_2 – Co_3O_4 – Cr_2O_3 – AgO – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Er_2O_3	46±1	280±7	3.2±0.5	[15]

*Unit of 270.4 is μA .

图 6 为不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品在预击穿区低电场下的电阻率–温度特性。通过线性拟合得到其斜率, 根据式(3)便可计算出 E_a , 即势垒高度 ϕ_b (其值见表 1)。随着 Er_2O_3 掺杂量增大, 势垒高度先增大后减小, 与非线性系数的变化趋势一致。

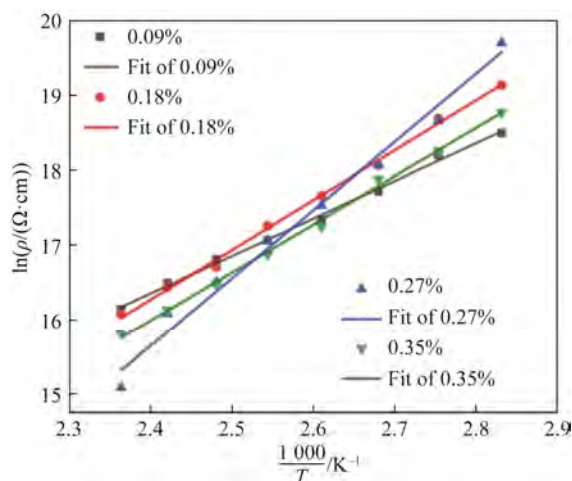


图 6 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的电阻率–温度特性

Fig. 6 Resistivity–temperature characteristics of ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

为了进一步分析 Er_2O_3 掺杂对 ZnO 压敏陶瓷晶界特性的影响, 对其 200 Hz~8 MHz 下的阻抗–频率

特性进行了测试。对于 ZnO 压敏陶瓷, 理想情况下, ZnO 晶粒可认为是一电阻, 晶界可认为是由电阻和电容并联而成, 基本电路单元可认为是由晶粒电阻与并联的晶界电阻和电容串联而成。由于晶界电容电极表面不均匀, 与理想电容存在较大差别, 因此用常相位角元件(CPE)代替电容, 得到如图 7a 所示的基本等效电路单元。基于此等效电路模型对阻抗–频率关系进行拟合, 得到图 7b 所示 Nyquist 图。测试数据对应频率范围为 200 Hz~8 MHz, 拟合曲线在全频率范围将与横轴有 2 个交点, 左侧交点近似为晶粒电阻 R_g ; 右侧交点近似为晶界电阻 R_{gb} , 对应晶粒电阻率 ρ_g 和晶界电阻率 ρ_{gb} 的数值如表 1 所示。

由表 1 可见, 随着 Er_2O_3 掺杂量从 0.09%增大到 0.35%, 晶粒电阻率没有明显变化, 晶界电阻率不断减小。当 Er_2O_3 掺杂量从 0.27%增大到 0.35%时, 势垒高度从 0.78 eV 显著降至 0.55 eV, 晶界电阻率从 $6.2\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 显著减小至 $1.2\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$, 对应非线性系数从 54.4 降至 49.1, 漏电流密度也从 $1.9\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 显著增大至 $3.1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 双 Schottky 晶界势垒特性与电学性能参数之间展现出了显著的依赖关系。

图 8 为不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的介电–频率特性曲线。由图 8 可见, 随着频率增大, 极化跟不上电场的变化, 产生松弛现象, 导致相对介电常数不断减小^[19]。在 0.1 MHz 附近, 相对介电

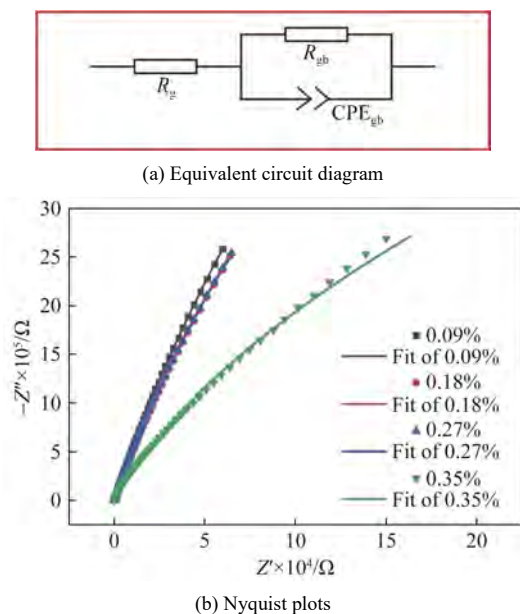


图 7 不同 Er_2O_3 掺杂所得 ZnO 压敏陶瓷样品的等效电路及 Nyquist 图

Fig. 7 Equivalent circuit and nyquist plots of ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

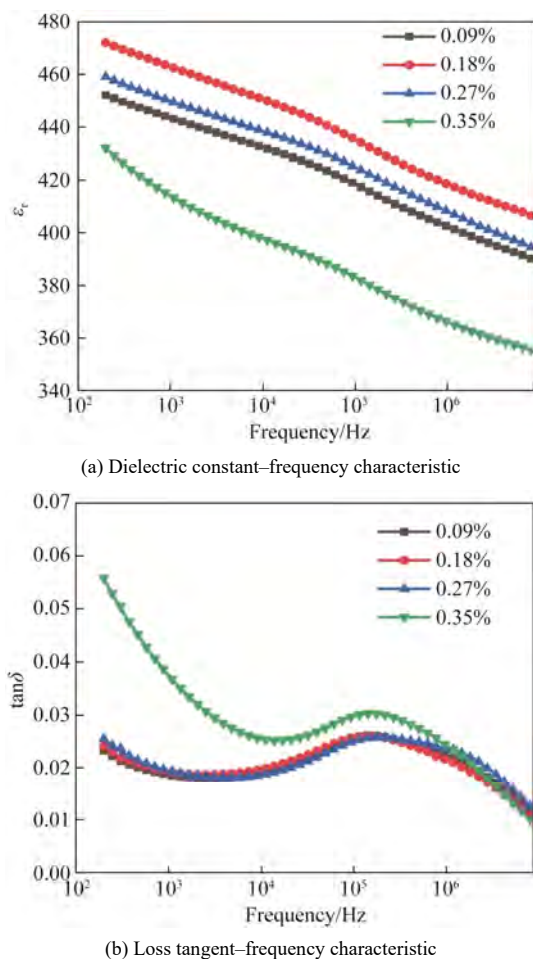


图 8 不同 Er_2O_3 掺杂下 ZnO 压敏陶瓷样品的介电-频率特性

Fig. 8 Dielectric-frequency characteristics of ZnO varistors with different amounts of Er_2O_3

常数明显减小, 对应图 8b 中存在明显损耗峰, 这主要起因于固有氧空位和锌间隙存在导致的松弛极化损耗^[15]; 200 Hz 左右低频下损耗角正切 $\tan\delta$ 较大与漏电流导致的 Joule 热损耗有关^[29]。 Er_2O_3 掺杂量为 0.35% 时, 所得样品在低频下损耗角正切 $\tan\delta$ 明显较大, 这与其晶界电阻率较小, 漏电流较大相一致。 Er_2O_3 掺杂后, 部分 Er 固溶于富 Bi 相中, 对 ZnO 压敏陶瓷的晶界特性和电学性能产生了较大影响。 Er_2O_3 掺杂量为 0.27% 时, 在整个测试频率范围内, 样品损耗角正切 $\tan\delta$ 始终小于 0.03, 且非线性系数最高为 54.4 ± 1.5 , 漏电流密度较小为 $(1.9 \pm 0.1) \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 样品综合电学性能最优。

3 结论

1) Er_2O_3 掺杂后, 部分 Er 以 Er_2O_3 相形式存在, 部分 Er 固溶于网格状分布于晶界的富 Bi 相中, 对 ZnO 压敏陶瓷的晶界特性和电学性能产生了较大影响。

2) 随着 Er_2O_3 掺杂量从 0.09% 增大到 0.35%, 样品的晶粒尺寸不断减小, 晶粒电阻基本不变, 晶界电阻率不断减小, 漏电流密度不断增大, 势垒高度和非线性系数先增大后减小, 击穿场强不断增大。

3) 当 Er_2O_3 掺杂量为 0.27% 时, 所得 ZnO 压敏陶瓷的综合电学性能最优, 非线性系数达到 54.4 ± 1.5 , 击穿场强为 $(470.1 \pm 2.8) \text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$, 漏电流密度为 $(1.9 \pm 0.1) \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 损耗角正切 $\tan\delta$ 始终小于 0.03; 且性能参数标准偏差均较小, 说明样品具有较好的制备可重复性。

4) Er_2O_3 掺杂量从 0.27% 进一步增大到 0.35% 时, 所得样品在低频下损耗角正切 $\tan\delta$ 显著增大, 这与其晶界电阻率较小, 漏电流较大相一致, 而此时样品势垒高度显著减小, 非线性系数也有所减小。

参考文献:

- [1] GUPTA T K. Application of zinc oxide varistors[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 1817–1840.
- [2] CLARKE D R. Varistor ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 82(3): 485–502.
- [3] CHENG Z L, HOU Z K, WU T, et al. Transient conduction of ZnO varistors under moderate time-varying voltages: Dynamics of interfacial charges of the double Schottky barrier[J]. J Appl Phys, 2023, 133(5): 054101.
- [4] ZHANG L, GAO J H, LIU W F, et al. Simultaneously enhanced electrical stability and nonlinearity in ZnO varistor ceramics: Role of Si-stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(4): 2641–2647.
- [5] GUO M, ZHAO X, SHI W D, et al. Simultaneously improving the electrical properties and long-term stability of ZnO varistor ceramics

- by reversely manipulating intrinsic point defects[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(1): 162–168.
- [6] QAID S A S, ISSA M A A, HASSIB A M, et al. A novel method for improving the microstructure and electrical properties of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2022, 59(6): 796–802.
- [7] LIU J K, LUO X Y, CAO W B, et al. Influence of Co_2O_3 doping on the microstructure and electrical properties of ZnO– Bi_2O_3 -based varistors[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2023, 153: 107179.
- [8] ZHAO H F, HU J, CHEN S M, et al. Tailoring the high-impulse current discharge capability of ZnO varistor ceramics by doping with Ga_2O_3 [J]. *Ceram Int*, 2016, 42(4): 5582–5586.
- [9] ZHU F, LIU C, LI J L, et al. Effect of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ pre-synthesis on microstructure and properties of ZnO varistor ceramics[J]. *AIP Adv*, 2022, 12(6): 065214.
- [10] JIANG F, PENG Z J, ZANG Y X, et al. Progress on rare-earth doped ZnO-based varistor materials[J]. *J Adv Ceram*, 2013, 2(3): 201–212.
- [11] NAHM C W. Electrical and dielectric characteristics of erbium-added ZnO– V_2O_5 -based varistor ceramics[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(8): 6651–6658.
- [12] NAHM C. Microstructure, electrical and dielectric properties, and aging behavior of ZPCCA varistor ceramics with Er_2O_3 doping[J]. *J Rare Earths*, 2015, 33(4): 403–410.
- [13] ROY S, DAS D, ROY T K. Two stage sintering behaviour of Er_2O_3 doped high performance ZnO varistors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5184–5192.
- [14] SENDI R K. Structural, nonlinear electrical characteristics, and stability against DC-accelerated aging stress behavior of Er-doped 20 nm ZnO– Bi_2O_3 – Mn_2O_3 -based varistors[J]. *Microsc Res Tech*, 2021, 84(10): 2236–2243.
- [15] ZHANG L, LIU W F, GAO J H, et al. Effects of the Er_2O_3 doping on the microstructure and electrical properties of ZnO– Bi_2O_3 based varistor ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(22): 32349–32356.
- [16] MENG P F, LYU S L, HU J, et al. Indium tailors the leakage current and voltage gradient of multiple dopant-based ZnO varistors[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(5): 4127–4130.
- [17] JIANG H B, REN X, LAO X B, et al. Effect of NiO doping on grain growth and electrical properties of ZnO-based varistors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(9): 3898–3904.
- [18] WANG B W, CHEN B H, GAO P Z, et al. Mechanism of Ga_2O_3 addition on the enhancement of electrical and mechanical properties of ZnO based varistor[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(3): 4157–4165.
- [19] 曹文斌, 苏锦锋, 刘建科, 等. 升温速率对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(12): 2615–2620.
- CAO Wenbin, SU Jinfeng, LIU Jianke, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(12): 2615–2620.
- [20] CAO W B, GUO Y W, SU J F, et al. Effect of sintering temperature on the microstructural evolution of ZnO varistors[J]. *J Electron Mater*, 2023, 52(2): 1266–1273.
- [21] CAO W B, XIE X, WANG Y Q, et al. Effect of Pr_6O_{11} doping on the microstructure and electrical properties of ZnO varistors[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(18): 24777–24783.
- [22] WU Z H, FANG J H, XU D, et al. Effect of SiO_2 addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2010, 17(1): 86–91.
- [23] BAI H R, LI M M, XU Z J, et al. Influence of SiO_2 on electrical properties of the highly nonlinear ZnO– Bi_2O_3 – MnO_2 varistors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 3965–3971.
- [24] RUAN X J, REN X, ZHOU W T, et al. Effects of $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ratios on microstructures and electrical properties of high voltage gradient ZnO varistors[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(13): 12113–12121.
- [25] VERKERK M J, KEIZER K, BURGGRAAF A J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 – Er_2O_3 system[J]. *J Appl Electrochem*, 1980, 10(1): 81–90.
- [26] 卢振亚. 氧化物压敏陶瓷晶界特性与宏观电性能的关系[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- LU Zhenya. Relationship between electrical performances and grain boundary characteristics of oxide varistor ceramics (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [27] KIM Y H, KAWAMURA H, NAWATA M. The effect of Cr_2O_3 additive on the electrical properties of ZnO varistor[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(6): 1665–1670.
- [28] LIU J K, CHEN J J, ZHANG R T, et al. Influence of La_2O_3 doping on the characteristics of ZnO linear resistors[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 866: 158855.
- [29] LIN W W, XU Z J, WANG Z H, et al. Influence of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ pre-synthesis phase on electrical properties of the ZnO– Bi_2O_3 based varistor ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 834: 155070.