

# Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂对氧化锌压敏陶瓷的显微组织及电性能的影响

李桂芳, 史巨峰, 曹全喜

西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院 西安 710071

**摘要:** 采用传统固相法制备稀土氧化物 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 ZnO 压敏陶瓷。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和压敏电阻直流参数仪对样品的物相、显微组织及电性能进行分析。结果表明: 随着 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加, ZnO 压敏陶瓷电位梯度单调递增, 非线性系数先增加后减小, 而漏电流呈现先减小后增大的变化趋势。综合衡量 ZnO 压敏电阻的各项性能指标发现, 在 1050℃ 烧结温度下, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量为 0.50 mol% 时, ZnO 压敏电阻的综合性能最好, 其电位梯度为 404 V/mm, 非线性系数为 47.6, 漏电流为 2.1 μA。

**关键词:** ZnO 压敏陶瓷, 稀土氧化物 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 电位梯度, 晶界, 电性能

## Microstructure and electrical properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZnO varistor ceramics

Li Gui-fang, Shi Ju-feng, Cao Quan-xi

School of Advanced Materials and Nano Technology, Xidian University Xi'an 710071

**Abstract:** Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZnO varistor ceramics were prepared by conventional solid state reaction method. The effect of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped content on the microstructure and electrical properties were investigated by X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and DC electrical measurements. The results show that with the increase of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, the breakdown voltage of ZnO varistor ceramics increases monotonically, the nonlinear coefficient initially increases and then decreases, and the leakage current first decreases and then increases. According to the comprehensive performance of ZnO varistor, when the doping content of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.5 mol% at 1050 °C, the breakdown voltage, the linear coefficient and the leakage current of the varistor ceramics are 404 V/mm, 47.6 and 2.1 μA, respectively.

**Key words:** ZnO varistor ceramics, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Microstructure, Electric properties

### 引言

氧化锌压敏陶瓷是以 ZnO 为主要原料, 添加多种氧化物 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等) 经传统陶瓷工艺烧结而成的新型多功能半导体陶瓷元件。由于其具有非线性特性优良、能量吸收能力大、相应时间迅速等优点, 而被应用于保护电力线的避雷器阀芯或保护电子元件不受电压突涌影响的电涌吸收器<sup>[1,2]</sup>。随着电子设备向小型化、轻量化的发展趋势, 使得压敏电阻的尺寸及重量也随之减小, 因此, 开发具有高电压梯度和大能量吸收能力的压敏陶瓷具有重要意义。

氧化锌压敏陶瓷的非线性欧姆特性是一种晶界效应, 其晶界的特性, 如晶界数量、施主浓度、界面态密度、肖特基势垒高度等对压敏陶瓷的电学参数将产生直接影响。因此, 通过掺杂添加剂来调控 ZnO 压敏陶瓷的微观结构及晶界性

质成为提高其电学性能的主要手段。众多研究表明添加稀土氧化物能有效调控晶界势垒高度和抑制晶粒长大, 从而提高 ZnO 压敏陶瓷材料的电位梯度。Chen 等人<sup>[3,4]</sup> 研究了稀土氧化物 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺入对 ZnO 压敏陶瓷微观结构及电学性能的影响规律。结果表明, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺入能有效降低压敏陶瓷的漏电流, 提高其非线性系数和电位梯度。Li 等人<sup>[5]</sup> 报道了同时掺杂 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加剂对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电性能的影响, 结果表明 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能显著提高其非线性性能, 而 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可作为 ZnO 晶粒的生长调节剂。Cao 等人<sup>[6]</sup> 研究了不同 CeO<sub>2</sub> 掺杂量对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基压敏陶瓷的电性能的影响, 结果表明 CeO<sub>2</sub> 作为施主掺杂能提高压敏陶瓷的非线性系数和压敏电压, 但同时漏电流也会增加。众多研究均表明添加稀土氧化物能有效改善晶界特性, 从而

提高 ZnO 压敏陶瓷材料的电学性能。然而, 目前关于稀土氧化物  $Gd_2O_3$  的掺杂对 ZnO 压敏陶瓷的微观结构、导电机理方面的研究还鲜为报道。

因此, 本文采用传统的压敏陶瓷制备工艺制备不同  $Gd_2O_3$  掺杂浓度的 ZnO 压敏陶瓷, 研究  $Gd_2O_3$  掺杂浓度对 ZnO 压敏陶瓷的晶体结构、微观形貌及电性能的影响规律。探索添加剂  $Gd_2O_3$  对 ZnO 压敏陶瓷晶界的作用机理, 优化其掺杂浓度。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

按下列组成制备样品(按质量分数):  $(94.39-x)$  mol%ZnO+4.11 mol%( $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、NiO、 $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$ )+  $x$  mol% $Gd_2O_3$ (其中  $x = 0.00、0.25、0.50、0.75、1.00$ ) 为配方制备压敏电阻。样品的制备采用电子陶瓷传统制备工艺, 采用行星磨机将混合粉体球磨 5 h 后烘干。然后在干粉中添加适量的聚乙烯醇(PVA)溶液过筛造粒, 用半自动压片机压制生坯。生坯置于马弗炉中, 在不同温度下烧结 2 h 获得直径和厚度分别约为 16 mm 和 3 mm 的黑片, 在黑片陶瓷样品两面涂上银电极, 并在 650℃ 下烧渗, 获得最终测试样品。

### 1.2 样品的表征

采用日本理学公司的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪分析样品的物相, X 射线为  $Cu_{K\alpha}$  射线 ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )。采用美国 FEI 公司的 Apreo+HiVac 场发射型扫描电子显微镜对样品的微观形貌及成分进行分析。采用常州毕生公司的 BS1001 型压敏电阻直流参数测试仪测量样品的压敏电压  $U_{1mA}$ 、漏电流  $I_L$  和非线性系数  $\alpha$ 。样品的电位梯度  $E_{1mA}$  通过公式  $E_{1mA}=U_{1mA}/d$  求得, 其中  $d$  为样品厚度。漏电流为 0.75  $U_{1mA}$  电压下测得通过样品的电流。非线性系数  $\alpha=1/\lg(U_{1mA}/U_{0.1mA})$ 。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 ZnO 压敏陶瓷的物相及微观形貌

图 1 为不同  $Gd_2O_3$  掺杂量的 ZnO- $Bi_2O_3$  基压敏陶瓷的 XRD 图谱。从图中可以看出: 样品的主晶相为六方纤锌矿结构的 ZnO, 并含有少量的富铋相 ( $Bi_2O_3$ 、 $Bi_6Gd_2O_{12}$ )、尖晶石相 ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ )、 $Gd_2O_3$  相和焦绿石相 ( $Gd_3Sb_5O_{12}$ ) 以及  $Zn_2SiO_4$  相第二相。XRD 结果中之所以没有检测到含 Co、Mn、Ni 及 Cr 的物相, 一方面是因为这些添加剂量很少, 导致产生的相关物相不足以检

测到。另一方面是因为这些元素离子半径都小于 Zn 离子半径 (0.074 nm), 随着烧结反应的进行, 这些离子很容易扩散到 ZnO 或  $Bi_2O_3$  晶格中形成固溶体。此外, 从图 1 中还可以明显的看出, 随着  $Gd_2O_3$  掺杂量的增加, 出现了新相衍射峰, 这显然是由于掺入  $Gd_2O_3$  相而产生的, 且它的衍射峰强度随着  $Gd_2O_3$  掺杂量的增加而增强, 而尖晶石相和富铋相的衍射峰强度逐渐减小, 其原因是掺杂的  $Gd_2O_3$  分别与  $Bi_2O_3$  和  $Sb_2O_3$  在烧结过程中容易发生反应生成  $Bi_6Gd_2O_{12}$  和  $Gd_3Sb_5O_{12}$ , 导致样品中尖晶石相和硫酸盐相的含量逐渐减少,  $Gd_2O_3$  相以及含 Gd 的焦绿石相含量逐渐增多<sup>[7]</sup>。

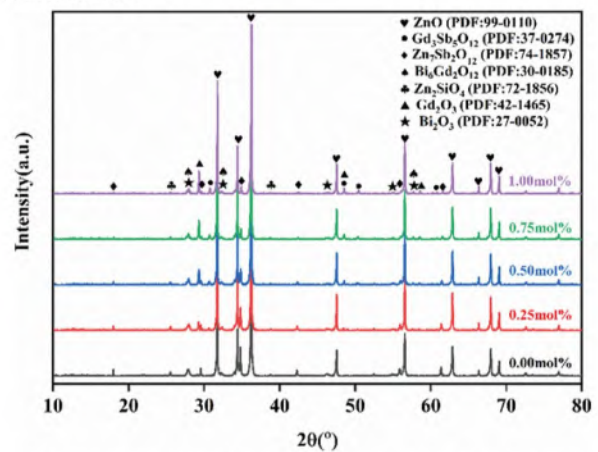


图 1 1050 °C 烧结  $Gd_2O_3$  掺杂 ZnO 压敏陶瓷样品的 XRD 图谱

图 2 所示为 1050℃ 烧结温度下掺杂不同  $Gd_2O_3$  浓度的 ZnO- $Bi_2O_3$  基压敏陶瓷样品的表面 SEM 图像。由图可以看出: 随着  $Gd_2O_3$  掺杂量从 0.00 mol% 增加到 1.0 mol%, 样品的晶粒尺寸明显减小。当  $Gd_2O_3$  掺杂量为 1.0 mol% 时, 晶粒尺寸最小, 平均晶粒大小约为 1.86  $\mu\text{m}$  左右。一方面可能是因为  $Gd_2O_3$  与  $Bi_2O_3$  发生反应, 减少富 Bi 液相的形成量, 减弱了  $Bi_2O_3$  液相对 ZnO 晶粒生长的促进作用, 抑制 ZnO 晶粒长大。另一方面, 结合 XRD 分析,  $Gd_2O_3$  的添加会造成  $Zn_7Sb_2O_{12}$  相的含量减少, 而  $Bi_6Gd_2O_{12}$  相、 $Gd_2O_3$  相和焦绿石相 ( $Gd_3Sb_5O_{12}$ ) 的含量增多, 这些含量增加的相在晶界处偏析, 使得晶界处的第二相总体含量增加, 晶界的钉扎作用增强, 阻碍晶粒长大<sup>[8]</sup>。所以  $Gd_2O_3$  的含量越多, 第二相越多, 晶粒尺寸越小。此外, 从图中还可以观察到, 随着  $Gd_2O_3$  掺杂量的增加, 表面孔隙率越来越少, 密度越来越高。当掺杂量为 1 mol% 时, 表面几乎无孔隙, 样品密度到达最大 5.71 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 达到 ZnO 的理论密度 ( $5.78 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) 的 98.8%,



这主要是由于掺杂了大量的  $Gd_2O_3$ ，其理论密度为  $7.404\text{ g/cm}^3$ ，所以样品的密度随着掺杂量逐渐增大。

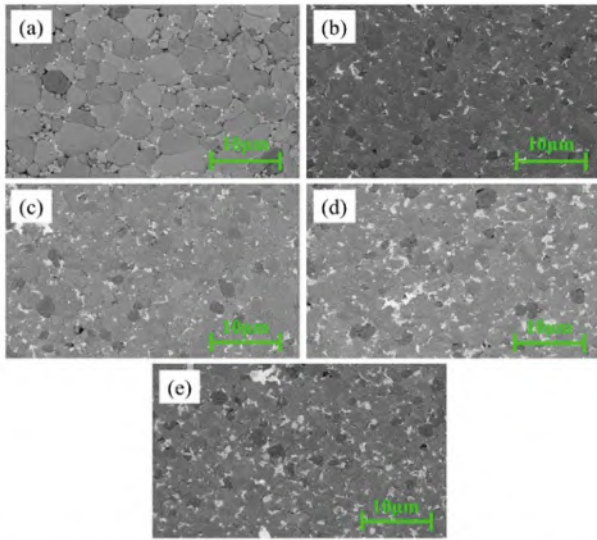


图2 掺杂  $Gd_2O_3$  ZnO 压敏陶瓷样品的断口SEM图像：(a) 0.0mol%；(b) 0.25mol%；(c) 0.5mol%；(d) 0.75mol%；(e) 1.0mol%

图3为  $1050^\circ\text{C}$  烧结温度下掺杂  $0.5\text{ mol}\%$   $Gd_2O_3$  的 ZnO- $Bi_2O_3$  基压敏陶瓷样品的EDS表面扫描图谱。由图3可知，主晶粒主要是由 Zn 元素组成，晶界处主要以 Bi、Sb、Gd 元素为主，大量第二相的存在，产生“钉扎”作用，从而阻碍了主晶粒的生长，但同时若第二相颗粒增多，且不均匀分布也会导致主晶粒间气孔增多，影响压敏陶瓷电性能的稳定性，这与XRD和SEM分析结果一致。

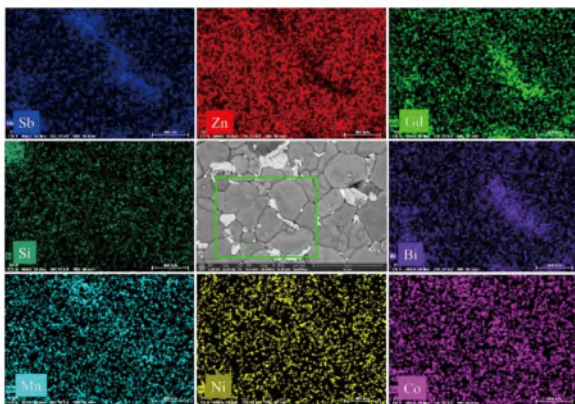


图3  $x=0.5\text{mol}\%$  的  $Gd_2O_3$  掺杂的 ZnO 压敏电阻的EDS表面扫描图

## 2.2 ZnO 压敏陶瓷的电学性能

图4为掺杂  $Gd_2O_3$  的 ZnO 压敏陶瓷的非线性 E-J 曲线。作为一个压敏电阻器，电流密度在预击穿区没有明显变化，在击穿区出现浪涌电流，但是电极两端的电压几乎没变。预击穿区和击穿区域之间的拐点越尖锐，击穿区曲线越平缓，对应着样品的非线性系数越高，这也意味着更快的响应时间和更好的保护设备的效果。由图4可以看出，当  $Gd_2O_3$  的含量为  $0.5\text{ mol}\%$  时，ZnO 氧化锌压敏陶瓷样品显示出最尖锐的拐点，这对应其最高的非线性系数  $\alpha = 47.6$ 。

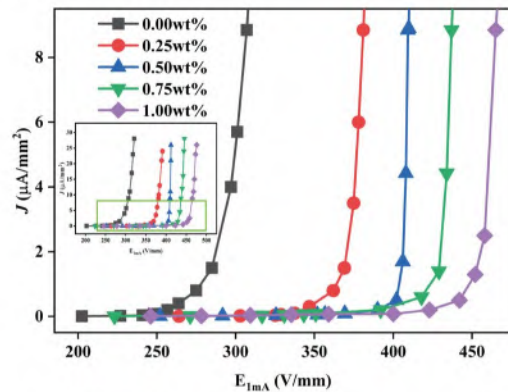


图4 不同  $Gd_2O_3$  掺杂浓度的 ZnO 压敏陶瓷的 E-J 图

图5为 ZnO 压敏陶瓷电位梯度随  $Gd_2O_3$  掺杂量的变化关系。从图中可以看出，在  $950^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$  四种烧结温度下，随着  $Gd_2O_3$  掺杂量的增加，样品的压敏电压梯度均呈现单调递增的变化趋势。当  $Gd_2O_3$  掺杂量为  $1.0\text{wt}\%$  时，样品的压敏电压梯度达到最大值，分别为  $754.5\text{V/mm}$ 、 $563.8\text{V/mm}$ 、 $437.1\text{V/mm}$ 、 $353.6\text{V/mm}$ ，比未掺杂时的压敏电压梯度分别提高了  $88\%$ 、 $63\%$ 、 $29\%$ 、 $28\%$ 。这表明  $Gd_2O_3$  掺杂可以显著提高 ZnO 压敏电阻的电位梯度。这主要由于  $Gd_2O_3$  的添加抑制 ZnO 晶粒的生长，进而导致晶界数增多，电位梯度提高。此外，从图中还可以看出，当  $Gd_2O_3$  的掺杂浓度一定时，随着压敏陶瓷烧结温度的提高，其电位梯度也单调减小。这归于烧结温度升高促进 ZnO 晶粒生长，从而引起晶界数减小。

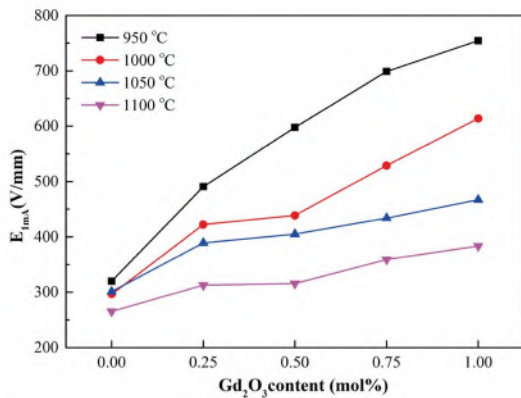


图5 ZnO压敏陶瓷电位梯度随Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的变化关系

图6为ZnO压敏陶瓷的非线性系数与Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂浓度的关系曲线。由图可知,压敏陶瓷的非线性系数随Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增加呈先增加后减小的变化趋势,当Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量为0.5 mol%时,样品的非线性系数达到最大值,分别为39.3、42.2、47.6、46.9,与不含Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的压敏陶瓷的非线性系数相比,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂可以提高压敏陶瓷的非线性系数,但提高的程度不大。高温烧结过程中稀土Gd<sup>3+</sup>离子仍然可以扩散进入ZnO晶粒内部与Zn<sup>2+</sup>离子发生的替代反应,提高晶界处的受主浓度,降低施主浓度,进而提高晶界势垒高度<sup>[10,11]</sup>。此外,由于Gd<sup>3+</sup>半径(0.0938nm)与Zn<sup>2+</sup>半径(0.074nm)相比具有较大的差异,使得替代反应后,晶格产生畸变,从而引发ZnO压敏陶瓷微观均匀性变差,非线性系数降低。

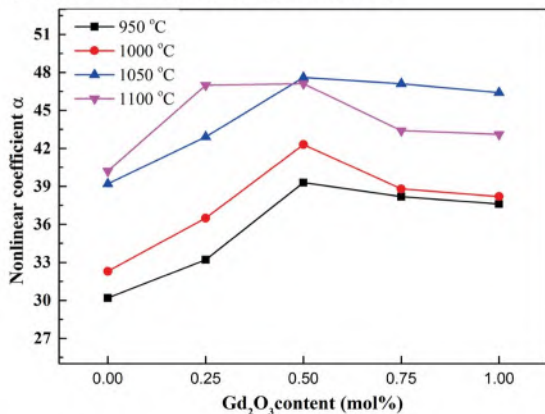


图6 ZnO压敏陶瓷非线性系数随Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的变化关系

图7表示ZnO压敏陶瓷的漏电流与Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂浓度的关系曲线。从图中可以看出,随Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增加,ZnO压敏陶瓷漏电流呈现先减小后增大的变化趋势。ZnO压敏陶瓷漏电流的大小是导电载流子穿过晶界上双肖特基势垒的宏观表现,漏电流的减小是导电载流子克服晶界势垒所需活化能增大及压敏添加物在晶界均匀分布的结果<sup>[12]</sup>。当Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量低于0.5 mol%时,随着Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量地增加,ZnO晶界势垒也增加,载流子穿过晶界势垒所需的活化能会相应增加,导致漏电流减小。但当Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量大于0.75 mol%时,富Bi相挥发加剧,压敏陶瓷的微观均匀性变差,又会导致漏电流增加。

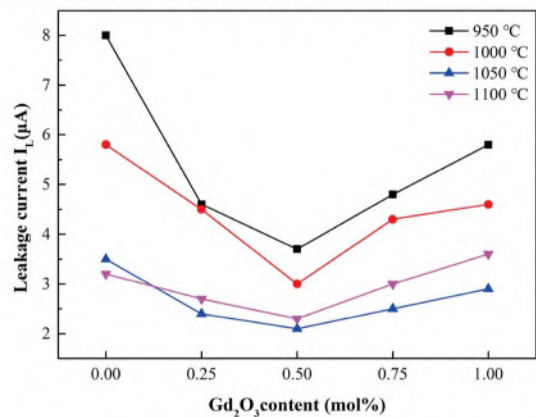


图7 ZnO压敏陶瓷漏电流随Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的变化关系

### 3 结论

稀土氧化物Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺入能有效改善ZnO压敏陶瓷的显微组织与电性能。掺杂Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化锌陶瓷主晶相为ZnO,第二相为Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、尖晶石Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>及含Gd富Bi相。随着Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的增加,ZnO压敏陶瓷电位梯度呈单调递增的变化关系,非线性系数呈现出先增加后减小的变化关系,而漏电流呈先减小后增大的变化趋势。综合衡量ZnO压敏陶瓷的各项性能指标,在1050 °C烧结温度下,掺杂0.5 mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的压敏陶瓷的综合电性能最好,其电位梯度为404 V/mm,非线性系数为47.6,漏电流为2.1 μA。

### 参考文献

- 1 祝志祥,张强,朱思宇等.脉冲电场下ZnO压敏陶



- 瓷动态击穿过程研究[J]. 无机材料学报, 2019,34(7): 715-720.
- ZHU ZhiXiang, ZHANG Qiang, ZHU SiYu et al. Dynamic Breakdown of ZnO Varistor Ceramics under Pulsed Electric Field [J]. Journal of Inorganic Materials, 2019,34(7): 715-720.
- 2 李潇, 卢振亚, 陈奕创, 陈志武.  $Sb_2O_3$ ,  $SiO_2$ 和 $MgO$ 复合掺杂的高梯度氧化锌压敏陶瓷材料[J], 稀有金属材料与工程, 2015, 44(增刊1): 128-132
- LI Xiao, LU ZhenYa, CHEN YiChuang, CHEN ZhiWu. High Voltage ZnO Varistor Ceramics Doped with  $Sb_2O_3$ ,  $SiO_2$  and  $MgO$  [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015,44(Suppl.1): 128-132
- 3 CHEN G H, LI J L, YUAN C L, et al. Effect of  $Sm_2O_3$  dopant on microstructure and electrical properties of ZnO-based varistor ceramics [J]. J. Mater Sci: Mater Electron, 2013, 24: 3675-3679
- 4 CHEN G H, LI J L, YANG Y, et al. Microstructure and electrical properties of  $Dy_2O_3$  doped ZnO- $Bi_2O_3$  based varistor ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 50:141-147
- 5 Li J L, Chen G H, Yuan C L. Microstructure and electrical properties of rare earth doped ZnO-based varistor ceramics [J]. Ceramics International, 2013, 39(3):2231-2237
- 6 Cao Z C, Zheng L Y, Cheng L H, et al. Influence of  $CeO_2$ -Doping on the Electrical Properties of ZnO- $Bi_2O_3$ -Based Varistor Ceramics[J]. Key Engineering Materials, 2016, 697:262-266
- 7 XU D, WU J T, JIAO L. Highly nonlinear property and threshold voltage of  $Sc_2O_3$  doped ZnO- $Bi_2O_3$ -based varistor ceramics [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2):158-163
- 8 XU D, WU J T, JIAO L. Highly nonlinear property and threshold voltage of  $Sc_2O_3$  doped ZnO- $Bi_2O_3$ -based varistor ceramics [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2):158-163
- 9 BAI H R, LI S H, ZHAO Y H, et al. Influence of  $Cr_2O_3$  on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO- $Bi_2O_3$  varistor ceramics[J]. Ceramics International, 2016 42:10547-10550
- 10 XU D, CHENG X N, WANG M S, et al. Microstructure and electrical properties of  $La_2O_3$ -doped ZnO- $Bi_2O_3$  based varistor ceramics [J], Advanced Materials Research, 2009, 77-82: 2007-2010
- 11 ANTOINE I, SOPHIE G F, CLAUDE E, et al. Microstructure control to reduce leakage current of medium and high voltage ceramics varistors based on doped ZnO [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34: 3707-3714
- 12 李吉乐, 陈国华, 袁昌来, 掺杂 $Nd_2O_3$ 和 $Sm_2O_3$ 氧化锌压敏陶瓷显微组织与电性能[J], 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(6):2252-2258
- LI JiLe, CHEN GuoHua, YUAN ChangLai, Microstructure and electrical properties of  $Nd_2O_3$  and  $Sm_2O_3$  doped ZnO varistor ceramics [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(6):2252-2258

## 上接13页

- 4 蔡飞虎, 冯国娟. 喷雾干燥技术基本原理与生产控制. 佛山陶瓷, 2010年第1期(第160期), 8~27
- 5 压力式喷雾干燥机工艺. <https://wenku.baidu.com/view/ee3dacbb0a1c59eef8c75fbfc77da26925c596b8.html>
- 6 纪龙成. 压力式喷雾干燥机设备改造与出料效率的提升. 中国设备工程, 2018.02(上), 74~75
- 7 压力喷雾干燥造料机原理. <https://wenku.baidu.com/view/07a52c6ea98271fe963.html>
- 8 喷雾造粒干燥机. <https://wenku.baidu.com/view/6ef4c023192e45361066f5d0.html>
- 9 喷雾干燥设备的开发方向. [http://www.dspwz.com/news\\_show.asp?id=875](http://www.dspwz.com/news_show.asp?id=875)
- 10 杨少华, 海则, 杨巍, 金晶. 喷雾干燥技术研究进展和展望. 低碳世界, 2015/3, 300~301