

Gd₂O₃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 Gd₂O₃ 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 Gd₂O₃ 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°C 烧结温度下, Gd₂O₃ 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 Gd₂O₃, 电位梯度, 晶界, 电性能

Microstructure and electrical properties of Gd₂O₃ 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 : Gd₂O₃ doped ZnO varistor ceramics were prepared by conventional solid state reaction method. The effect of the La₂O₃ 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 Gd₂O₃ 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 Gd₂O₃ 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, Gd₂O₃, 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 (Bi₂O₃、Sb₂O₃、Co₃O₄ 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^[1,2]。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, 开发具有高压电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^[3,4] 研究了稀土氧化物 Sm₂O₃/Dy₂O₃ 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, Sm₂O₃/Dy₂O₃ 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^[5] 报道了同时掺杂 Nd₂O₃ 和 Y₂O₃ 添加剂对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电性能的影响, 结果表明 Nd₂O₃ 能显著提高其非线性性能, 而 Y₂O₃ 可作为 ZnO 晶粒的生长调节剂。Cao 等人^[6] 研究了不同 CeO₂ 掺杂量对 ZnO-Bi₂O₃ 基压敏陶瓷的电性能的影响, 结果表明 CeO₂ 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 α 。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硅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^[7]。

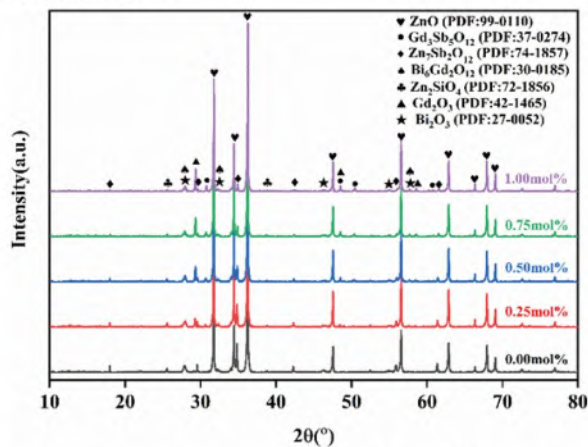


图 1 1050 °C 烧结 Gd_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷样品的 XRD 图谱

图 2 所示为 1050 °C 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 μm 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^[8]。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 (g/cm^3), 达到 ZnO 的理论密度 (5.78 g/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 g/cm^3 ，所以样品的密度随着掺杂量逐渐增大。

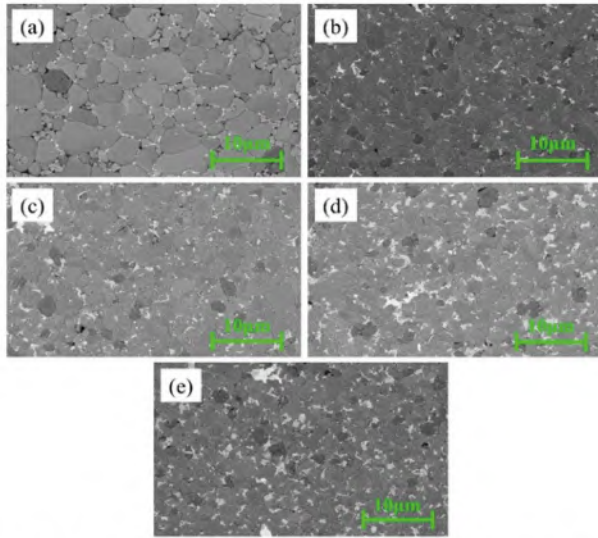


图2 掺杂 Gd_2O_3 ZnO 压敏陶瓷样品的断面SEM图像：(a) 0.0mol%；(b) 0.25mol%；(c) 0.5mol%；(d) 0.75mol%；(e) 1.0mol%

图3为 1050°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。

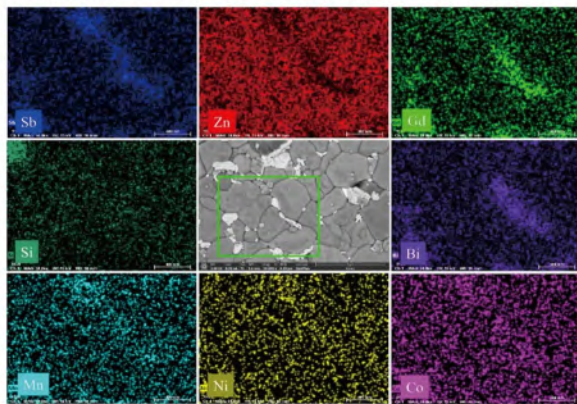


图3 $x=0.5\text{mol}\%$ 的 Gd_2O_3 掺杂的 ZnO 压敏电阻的EDS表面扫描图

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 $\alpha = 47.6$ 。

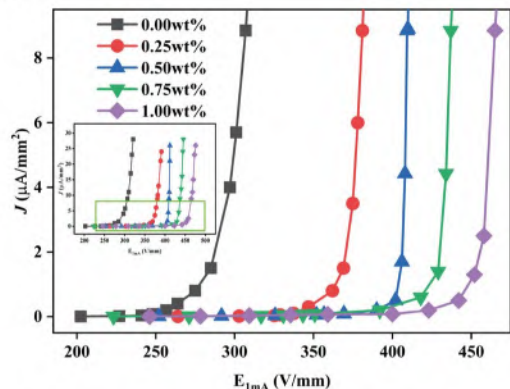


图4 不同 Gd_2O_3 掺杂浓度的 ZnO 压敏陶瓷的 E-J 图

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°C 、 1000°C 、 1050°C 、 1100°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 754.5V/mm 、 563.8V/mm 、 437.1V/mm 、 353.6V/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。

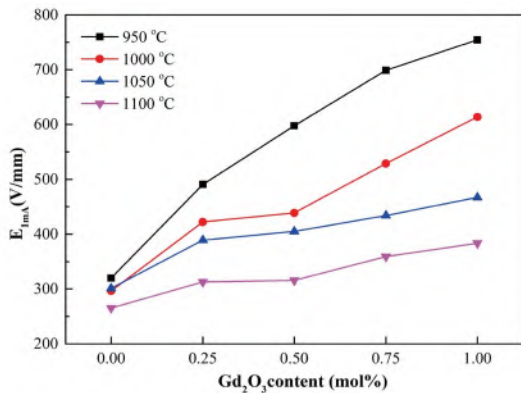


图5 ZnO压敏陶瓷电位梯度随 Gd_2O_3 掺杂量的变化关系

图6为ZnO压敏陶瓷的非线性系数与 Gd_2O_3 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_2O_3 掺杂量的增加呈先增加后减小的变化趋势，当 Gd_2O_3 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_2O_3 的压敏陶瓷的非线性系数相比， Gd_2O_3 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^{3+} 离子仍然可以扩散进入ZnO晶粒内部与 Zn^{2+} 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^[10,11]。此外，由于 Gd^{3+} 半径(0.0938nm)与 Zn^{2+} 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。

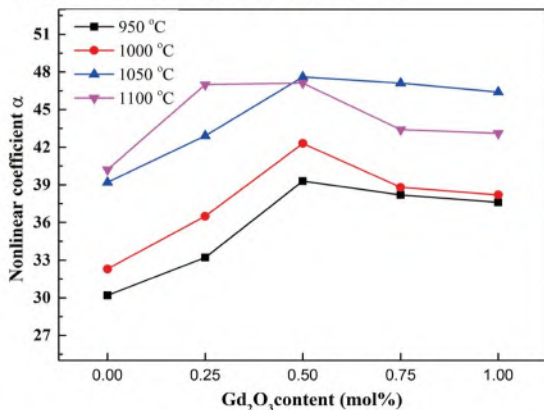


图6 ZnO压敏陶瓷非线性系数随 Gd_2O_3 掺杂量的变化关系

图7表示ZnO压敏陶瓷的漏电流与 Gd_2O_3 掺杂浓度的关系曲线。从图中可以看出，随 Gd_2O_3 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^[12]。当 Gd_2O_3 掺杂量低于0.5 mol%时，随着 Gd_2O_3 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_2O_3 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。

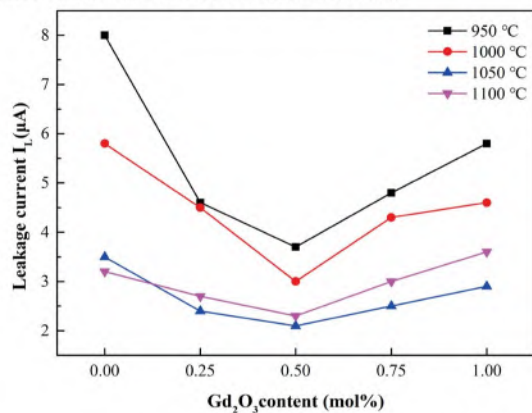


图7 ZnO压敏陶瓷漏电流随 Gd_2O_3 掺杂量的变化关系

3 结论

稀土氧化物 Gd_2O_3 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_2O_3 氧化锌陶瓷主晶相为ZnO，第二相为 Bi_2O_3 、尖晶石 $Zn_7Sb_2O_{12}$ 及含Gd富Bi相。随着 Gd_2O_3 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℃烧结温度下，掺杂0.5 mol% Gd_2O_3 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. Sb₂O₃, SiO₂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 Sb₂O₃, SiO₂ 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 Sm₂O₃ 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 Dy₂O₃ doped ZnO-Bi₂O₃ 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 CeO₂-Doping on the Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃-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 Sc₂O₃ doped ZnO-Bi₂O₃-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 Sc₂O₃ doped ZnO-Bi₂O₃-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 Cr₂O₃ on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO-Bi₂O₃ 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 La₂O₃-doped ZnO-Bi₂O₃ 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Nd₂O₃和Sm₂O₃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 Nd₂O₃ and Sm₂O₃ doped ZnO varistor ceramics [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(6):2252-2258

上接20页

4 结语

SFB 作为新一代的电涌保护器,能有效区别雷电流和工频电流,既具有较大的雷电流泄放能力,又能在 SPD 劣化时迅速实现脱扣保护,并且内部集成了失效监测模块,与防雷智能在线监测系统配套使用,能实现智能化运维监管。

所以,稳妥的线路防雷需要 SPD 及其后备保护,至于采用何种保护方式,SPD+SCB 还是 SFB,由用户选择。

参考文献

- 1 <https://www.163.com/dy/article/G82LUK7905348BNH.html>.2021-04-21
- 2 <https://www.163.com/dy/article/FUU2ODFP05348BNH.html>.2020-12-28
- 3 https://www.sohu.com/a/229714530_487612