

# NiO掺杂对ZnO压敏电阻性能影响的机理探讨

## Effect mechanism of NiO doping on the performance of ZnO varistors

任鑫, 姚政, 王曼玉, 江海波, 劳学斌, 孔安廷, 钟美莲

上海大学理学院 上海 200444

**摘要:** NiO 作为 ZnO 压敏电阻的一种常用的重要添加剂, 被用于改善大电流冲击稳定性和直流老化性能, 然而, NiO 对 ZnO 电压梯度和非线性影响的报道较多, 而研究 NiO 掺杂为何影响 ZnO 压敏电阻电流冲击后变化机理的文献鲜见报告。本研究中对 NiO 掺杂对晶粒取向、组织均匀性和晶界势垒的影响着手, 探讨了 NiO 掺杂对 ZnO 压敏电阻电流冲击后变化的影响机理。

**关键词:** 压敏电阻, NiO 掺杂, 大电流冲击稳定性, Harris 织构系数, 晶界势垒

### 1 引言

ZnO 压敏电阻器是一种多晶半导体材料<sup>[1-3]</sup>, 由于其优异的非线性 I-V 特性、快速的时间响应和高的浪涌吸收能力而被广泛应用于通信系统、汽车工业、轨道交通系统、输配电等领域<sup>[4-6]</sup>。氧化锌压敏电阻器的工作机理是, 当电路中出现雷击浪涌、转换浪涌和瞬态过电压浪涌时, 压敏电阻器的内阻急剧下降, 迅速导通, 从而有效保护电路中其他元件不受过电压浪涌的影响<sup>[7-9]</sup>。

作为一种常用的重要添加剂, NiO 被广泛应用于氧化锌压敏电阻器的制造。根据报道, 含 Ni 较多的电阻片在承受 8/20 $\mu$ s 雷电、2ms 方波及 4/10 $\mu$ s 大电流冲击后正反面两端的  $V_{1mA}$  变化率较小, 其极性差别也小; 而且漏流变化也小, 这说明 NiO 具有调节势垒偏压消除极性的作用<sup>[10]</sup>。

然而, 在机理研究方面, NiO 对 ZnO 电压梯度和非线性影响机理的报道较多<sup>[11, 12]</sup>, 而研究 NiO 掺杂为何影响 ZnO 压敏电阻电流冲击后变化机理的文献鲜见报告。在本研究中, 通过适量的 NiO 掺杂有效地改善了 ZnO 压敏电阻器的浪涌冲击后性能的稳定性的, 并从晶粒取向、组织均匀性和晶界势垒的变化着手, 探讨了 NiO 掺杂对 ZnO 压敏电阻电流冲击后变化的影响机理。

### 2 实验步骤

#### 2.1 样品制备

本次实验采用了 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系来制备 ZnO 压敏电阻, 添加剂粉体的制备过程: 称取 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物按照配方比例准确称量, 在上述悬浮液中加入分散剂, 分散剂的加

入量为混合粉体质量的 0.7%, 共混组成添加剂浆料。采用球磨机球磨 48h。总浆料的配比为 95.50 mol% 的 ZnO 以及 4.50 mol% 的添加剂金属氧化物粉体, 包括 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、SiO<sub>2</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 x mol% NiO。掺杂 NiO 含量分别为 0.12、0.48、0.84、1.2、1.56 和 1.92 mol%。通过喷雾造粒机将总料浆喷成颗粒, 利用双向粉末液压机将颗粒压成直径 46mm、厚度 4.5mm 的薄片。制备的瓷片在 1200℃ 高温下烧结, 得到直径为 38mm、厚度为 3.7mm 的圆形 ZnO 压敏电阻。在样品两侧涂覆银电极, 并在 540℃ 下进行热处理。

#### 2.2 测试与表征

使用 RIGAKU Dmax-2550 型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构和组成进行了分析, 采用 Cu 靶 K $\alpha$  谱线,  $\lambda$  为  $1.54 \times 10^{-3}$  nm, 步宽为 0.02°, 扫描范围为 10° 到 90°。使用 HITACHI SU-1500 型钨灯丝扫描电子显微镜测试样品的微观结构, 使用 NCA X-act 测试了样品的 EDS 图谱。使用常州创捷防雷电子有限公司的 CJ1001 压敏电阻直流参数测试仪测量了压敏电压  $V_{1mA}$ 、漏电流  $I_L$ 、 $V_{0.1mA}$  等基本电学性能。电学参数说明:  $V_{1mA}$ : 1mA 下的压敏电压值,  $V_{0.1mA}$ : 0.1mA 下的电压值,  $I_L$ : 75% $V_{1mA}$  下的电流值,  $E_{1mA}$ :

$$E_{1mA} = \frac{V_{1mA}}{h}, \quad (1)$$

非线性系数

$$\alpha = \frac{\log(I_{1mA}/I_{0.1mA})}{\log(V_{1mA}/V_{0.1mA})} = 1 / \log \frac{V_{1mA}}{V_{0.1mA}} \quad (2)$$

使用西安弘多 KG-5kA/500A 型压敏电阻冲击电流发生器对样品进行了 8/20 μs 脉冲浪涌冲击模拟测试,测得电阻片在 20 kA 与 30 kA 下的残压值,从而计算残压比。计算公式:

$$K = \frac{V_c}{V_{1mA}} \quad (3)$$

为了测试 ZnO 压敏电阻的在直流脉冲浪涌冲击下的退化行为,每两次 20 kA 脉冲浪涌冲击作为一组,共计 10 组,在 10 组 20kA 脉冲浪涌冲击后,每个 ZnO 压敏电阻还被施加一组两次的 30 kA 的浪涌冲击。在每组脉冲浪涌冲击后,使用 KETHLEY 2410 型数字源表对 ZnO 压敏电阻进行了 U-I (E-J) 测试,测得压敏电阻的 U-I (E-J) 变化曲线图。样品被脉冲浪涌冲击的一侧被定义为正侧,另一侧则被定义为负侧。分别用  $\Delta E_{1mA}^+$ (%) 和  $\Delta E_{1mA}^-$ (%) 表征高脉冲电流冲击后正、负电压梯度相对于初始值的偏差程度,其绝对值越小,则稳定性越好,计算公式如下:

$$\Delta E_{1mA}^+ (\%) = \frac{E_{1mA}^+ - E_{1mA}^{0+}}{E_{1mA}^{0+}} \quad (4)$$

$$\Delta E_{1mA}^- (\%) = \frac{E_{1mA}^- - E_{1mA}^{0-}}{E_{1mA}^{0-}} \quad (5)$$

式中  $E_{1mA}^{0+}$  和  $E_{1mA}^{0-}$  分别为初始正、负电压梯度;  $E_{1mA}^+$  和  $E_{1mA}^-$  分别为脉冲电流冲击后的正、负电压梯度。

另外,  $\Delta E_{1mA}^\pm$ (%) 也被用来表征脉冲浪涌冲击之后稳定性,表示为

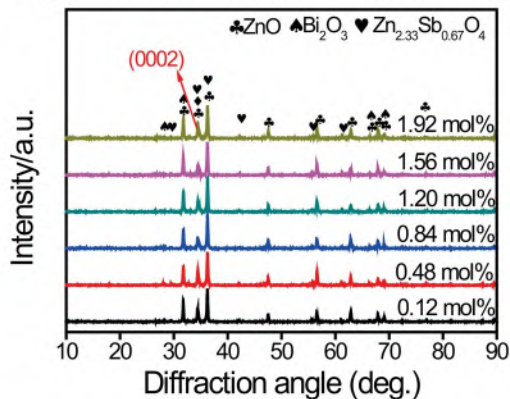
$$\Delta E_{1mA}^\pm (\%) = \Delta E_{1mA}^- (\%) - \Delta E_{1mA}^+ (\%), \quad (6)$$

其  $\Delta E_{1mA}^\pm$ (%) 绝对值越小,则证明越稳定。

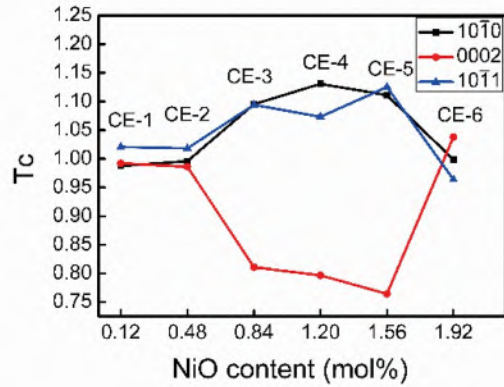
### 3 结果与讨论

#### 3.1 NiO 掺杂对 ZnO 压敏电阻微观结构的影响

掺杂不同 NiO 含量制备的压敏电阻的微观相组成见图 1。



(a) 强度



(b) 结构系数  $T_c$

图 1 不同 NiO 含量的 ZnO 基压敏电阻 XRD 衍射谱图

从图 1(a)XRD 图谱中可以看到,所有样品的相组成主要包括主晶相 ZnO (JCPDS: No. 99-0111)、晶界处的富 Bi 相 (JCPDS: No. 29-0236)、以及尖晶石相 (JCPDS: No.15-0687)。随着掺杂的 NiO 含量从 0.12 mol% 增加至 1.92 mol%,可以很明显的观察到 ZnO 的 (0002) 晶面峰强度逐渐降低至掺杂 1.56 mol% NiO 的最低值然后增加,这证明了 NiO 的掺杂能够对 ZnO 晶粒生长取向产生重大影响。

从图 1(b) 反映出 (0002), (1010) 和 (1011) 晶面的 Harris 结构系数  $T_c$  随 NiO 掺杂量的变化,  $T_c$  的定义为:

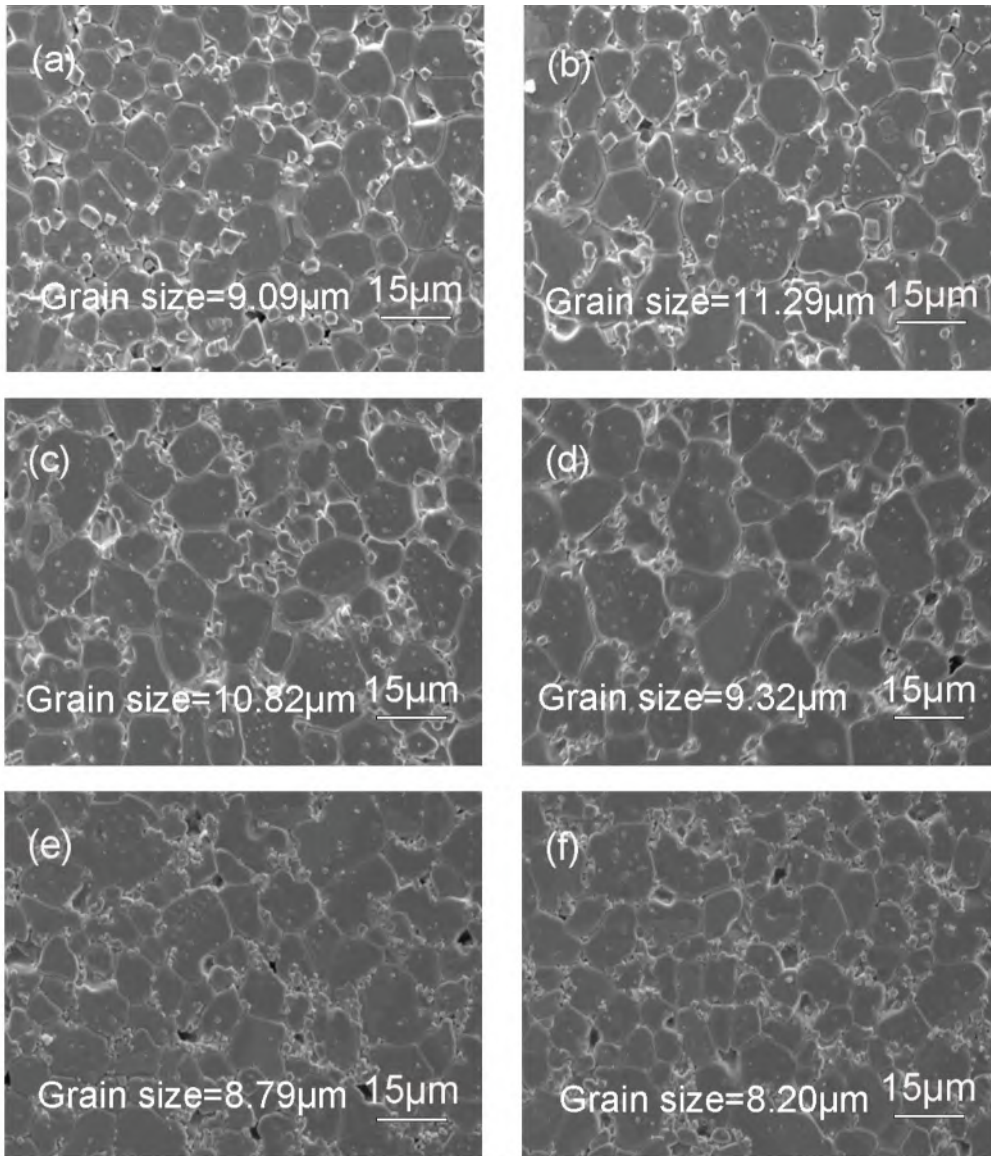
$$T_c(hkl) = n \frac{I_m(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^n [I_m(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (7)$$

式中,  $I_m(hkl)$  为所测 (hkl) 晶面对应的衍射峰的相对强度,  $I_0(hkl)$  为对应的 ZnO JCPDS 卡中 (Card No. 36-1451) 同一衍射峰的相对强度,  $n$  为统计的衍射峰数量,本研究选取 (0002)、(1010) 和 (1011) 的衍射谱来计算  $T_c(hkl)$ 。可知看到  $T_c(0002)$  一开始稳定,在 0.48 mol% 后减少,当 NiO 含量超过 1.56 mol% 后增加;  $T_c(1010)$  和  $T_c(1011)$  晶面变化趋势与  $T_c(0002)$  相反。这说明 NiO 对 (0002) 晶面的生长有抑制作用,在 1.56 mol% 后达到饱和,进一步增加含量抑制作用消失。

图 2 示出掺杂不同含量 NiO 所制备样品的 SEM 图像。

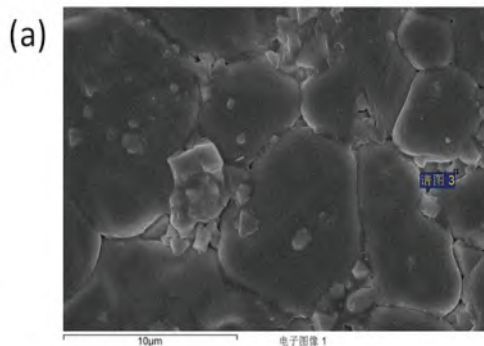
图 2 展示了掺杂不同含量 NiO 所制备样品的 SEM 图像,晶粒尺寸先增加至掺杂 0.48 mol% NiO 时的最大值 11.29 μm 然后逐渐减小。这可被归因为少量的 NiO 具有促进晶粒生长的作用,随着 NiO 含量的增多,过多的 NiO 会逐渐偏析在尖晶石中,促进小尖晶石增多,阻碍了 ZnO 晶粒的生长,导致晶粒尺寸逐渐减小。通过 EDS (图 3)



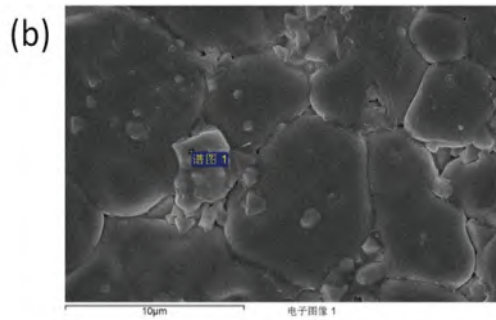


(a) 0.12 mol%, (b) 0.48 mol%, (c) 0.84 mol%, (d) 1.20 mol%, (e) 1.56 mol%, (f) 1.92 mol%

图2 掺杂不同NiO含量的ZnO压敏电阻SEM图



Elements	Weight %	Atoms %
O	13.55	42.77
Ni	6.19	5.32
Zn	52.05	40.21
Sb	28.21	11.70
<b>Total amount</b>	100.00	



Elements	Weight %	Atoms %
O	26.69	62.72
Zn	54.95	31.61
Sb	18.37	5.67
<b>Total amount</b>	100.00	

(a) 小尖晶石成分含量  
(b) 大尖晶石成分含量

图 3 掺杂 1.56 mol% NiO 的 ZnO 压敏电阻 EDS 图

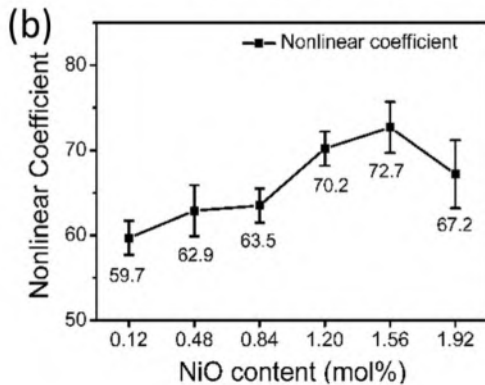
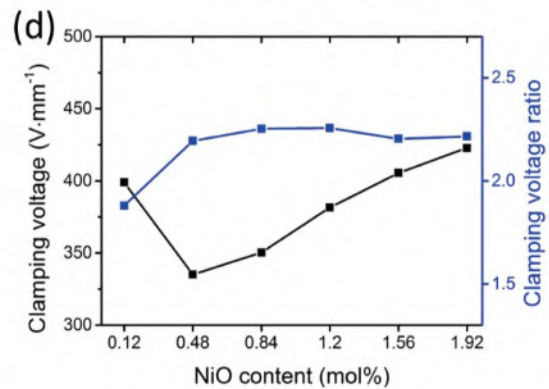
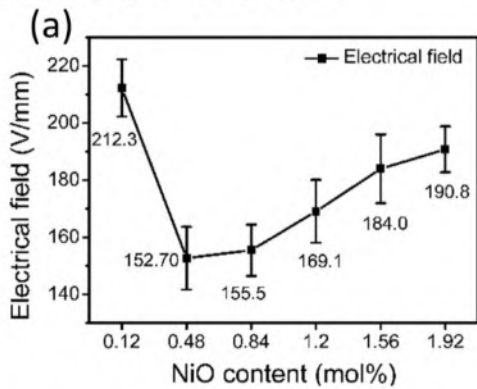
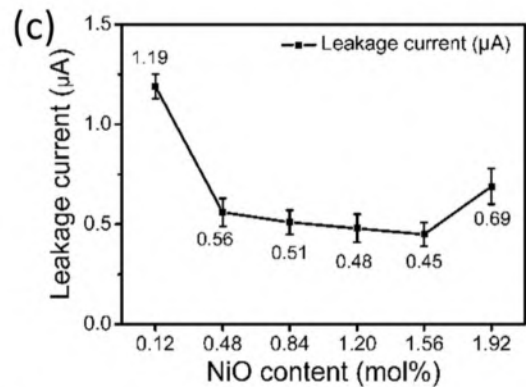
分析,显示小尖晶石富含 Ni 元素,说明过多的 Ni 的会生成小尺寸的尖晶石。

图 3 示出掺杂 1.56 mol% NiO 的 ZnO 压敏电阻 EDS 图。

### 3.2 NiO 掺杂对 ZnO 压敏电阻电气性能的影响

#### 3.2.1 掺杂不同 NiO 含量对 ZnO 压敏电阻电气性能的影响

图 4 示出掺杂不同 NiO 含量的压敏电阻电压梯度、非线性系数、漏电流、和残压比变化曲线。



(a) 电压梯度, (b) 非线性系数  
(c) 漏电流, (d) 残压比

图 4 掺杂不同 NiO 含量的压敏电阻电性能变化曲线

图 4 (a) 示出,随着 NiO 含量增加至 0.48 mol%,电压梯度逐渐减小至 152.70 V/mm,后随 NiO 含量继续增加至 1.92 mol%,电压梯度缓慢增加至 190.80 V/mm,这与 SEM 谱图中晶粒尺寸的变化趋势是一致的。

样品的非线性系数和漏电流的变化曲线如图 4(b) 和



图 4(c) 所示, 随着 NiO 含量从 0.12 mol% 逐渐增加至 1.56 mol%, 非线性系数逐渐增加至最大值为 72.7, 后随着 NiO 含量进一步增加至 1.92 mol%, 非线性系数减小至 67.2。漏电流展现出相反的趋势, 先减小至 1.55 mol% 的 0.45  $\mu\text{A}$ , 后增加至 1.91 mol% 的 0.69  $\mu\text{A}$ 。

根据公式

$$\alpha \approx (-v/E)\varphi^3 v \quad (8)$$

和

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\varphi - \beta E^{1/2}}{kT}\right) \quad (9)$$

可知, 非线性系数与漏电流都与晶界势垒高度密切相关, 非线性系数与晶界势垒高度变化一致, 漏电流则相反。在以往的文献报道中, NiO 常被掺杂作为受体, 有效地增加受体密度和势垒高度<sup>[18,19]</sup>。但当 NiO 掺杂量超过 1.56 mol% 时, 掺杂的 NiO 作为受体会过饱和, 过量的 NiO 在晶界处形成更多的细尖晶石, 导致晶界处更多的位错, 降低晶界势垒。

图 4 (d) 显示, 随 Ni 含量的增加, 残压的变化趋势与电压梯度的变化趋势一致, 但残压比的变化趋势与电压梯度的变化趋势相反。根据计算公式

$$K = \frac{V_c}{V_{1mA}} \quad (10)$$

可知, 在本实验中, 击穿电压梯度对残余电压比的影响更大。

表 1 给出了不同 NiO 含量样品的 C-V 特征参数。

表 1 不同 NiO 含量样品的 C-V 特征参数

NiO content (mol%)	$\varphi$ (eV)	$N_d$ ( $10^{18} \text{ m}^{-3}$ )	$N_s$ ( $10^{23} \text{ m}^{-2}$ )
0.12	1.70	0.99	4.46
0.48	1.80	1.11	4.99
0.84	2.29	1.15	6.46
1.56	2.47	1.23	7.21
1.92	2.41	1.50	7.74

表 1 可以看到, 晶界肖特基势垒高度  $\varphi$ 、施主浓度  $N_d$ 、表面态密度  $N_s$  都随 NiO 含量的增加而先增加, 根据计算公式

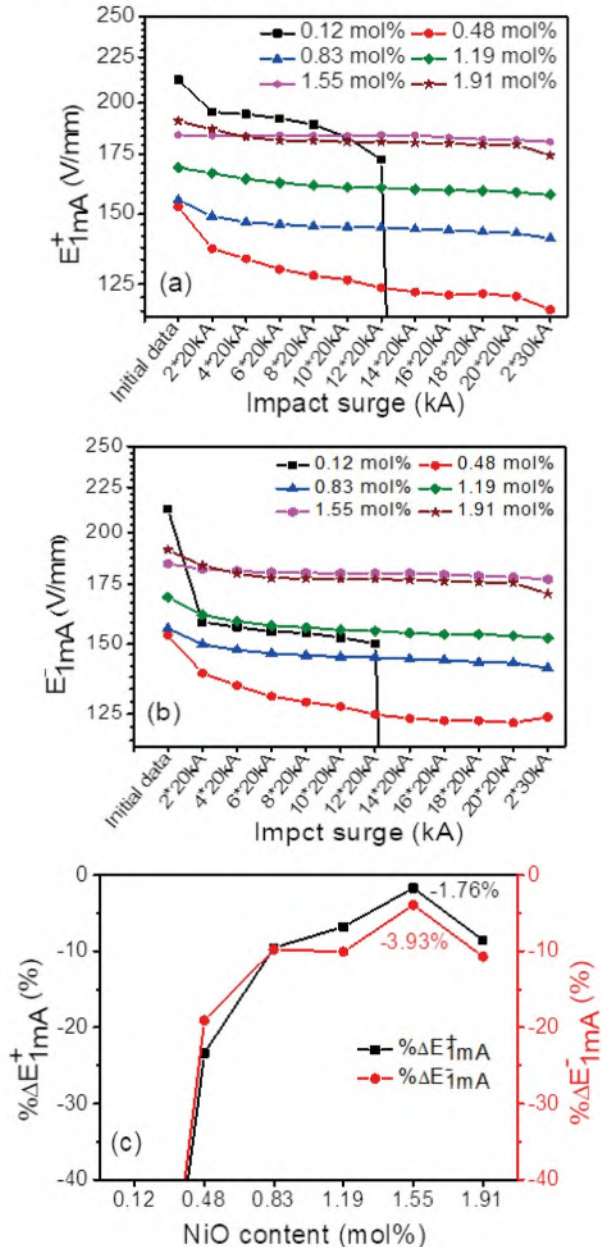
$$\varphi = \frac{e^2 N_s^2}{2X_0 X_r N_d} \quad (11)$$

可知, 在本实验中, 晶界势垒高度的变化主要受表面态密度的影响。当含量超过 1.56 mol% 时, 晶界势垒高度又有所降低, 主要是此时表面态密度增大缓慢, 而施主浓度

仍在增加。图 4 中非线性的变化与晶界势垒高度变化趋势相同, 证明非线性和漏电流的变化是由于 NiO 影响晶界势垒导致的。

### 3.2.2 不同次数雷电波冲击对 ZnO 压敏电阻电气性能的影响

图 5 示出经受不同次数雷电波冲击后 ZnO 变阻器正向压敏电压梯度的变化曲线。



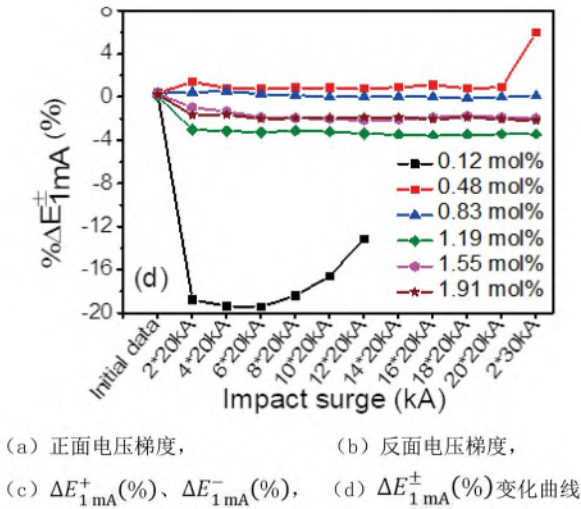


图5 多次脉冲浪涌冲击之后具有不同NiO含量制备的ZnO压敏电阻电压梯度的变化曲线

图5(a)示出经受不同次数雷电脉冲冲击后ZnO变阻器正向压敏电压梯度的变化曲线。不同的NiO含量的样本的变化趋势大致相似,这些样本的电压梯度在2×20kA的脉冲后显示出明显的下降趋势,在之后的18×20kA和2×30kA的冲击下变化缓慢。这种现象可以通过离子迁移的机理来解释,在ZnO晶界附近,有大量的不稳定或亚稳定的正带电的Zn<sup>2+</sup>和其它游离离子。这些正电荷离子很容易在电场作用下迁移,以中和耗尽层中的负电荷离子。中和效应导致了肖特基势垒高度的下降和电压梯度的减小。在2×20kA的脉冲冲击后,金属氧化物的不稳定或亚稳态的正电荷的Zn<sup>2+</sup>和其他游离离子几乎完成了迁移,因此在18×20kA和2×30kA的脉冲后,电压梯度没有明显变化。

对于含有0.12 mol% NiO的样品,NiO的掺杂量太小,ZnO晶粒的(0002)晶面生长更充分。(0002)晶面作为极性面,在大电场作用下会发生应变,这无疑加剧了晶界的蜕化,使掺杂0.12mol% NiO的样品不能承受20×20kA的冲击。随着NiO含量的增加,在2×20kA的脉冲冲击后,掺杂0.48~1.91 mol% NiO的样品的正向电压梯度的变化逐渐降低至1.55 mol%的最小值,之后有所增加。随着NiO含量的逐渐增加到1.55 mol%,在(0002)晶体平面上的ZnO颗粒的生长可以有效地抑制,在偏压电压下可以避免在极性表面上的应变,使晶体结构在高电流冲击下更稳定。当掺杂NiO的含量进一步增加,尖晶石的数量非常大,对ZnO各个晶体平面的增长的障碍都是相同的,(0002)晶体平面的衍射峰的相对强度返回到初始水平,

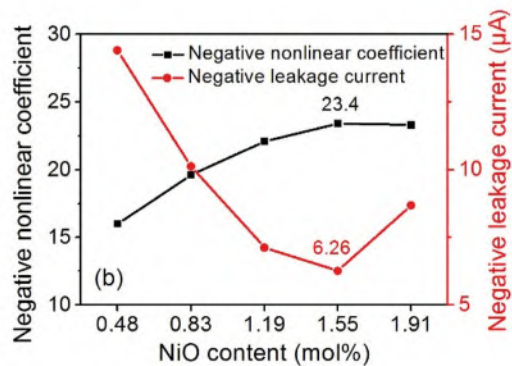
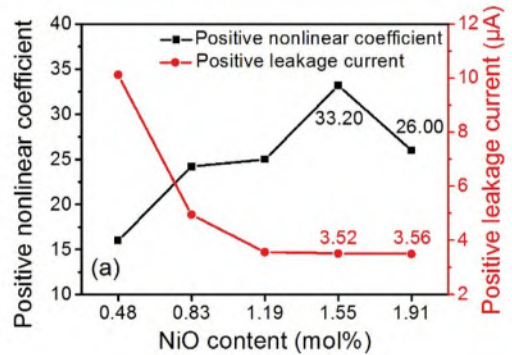
因此,大电流的稳定性又有所劣化。

图5(b)为多次脉冲后作用后ZnO压敏电阻的反向电压梯度曲线。样品的负电压梯度的变化趋势与正击穿电压梯度的变化趋势非常一致。但经过第一轮2×20kA的脉冲冲击后,含有0.12 mol% NiO的样品的反向电压梯度比正向下降的更快,这可能是由于(0002)极性晶面在电场下的不对称应变导致的。而含1.55 mol% NiO的样品也表现出最佳的反向稳定性。

所有样品在(20×20kA)+(2×30kA)冲击后的ΔE<sub>1mA</sub><sup>+</sup>(%)和ΔE<sub>1mA</sub><sup>-</sup>(%)变化曲线如图5(c)所示。可以看到,ΔE<sub>1mA</sub><sup>+</sup>(%)和ΔE<sub>1mA</sub><sup>-</sup>(%)的最终值随NiO含量的变化规律与T<sub>c</sub>(0002)的变化规律相反,暗示了稳定性的提高可能归因于对(0002)面的抑制。

图5(d)为各组脉冲电流冲击后ΔE<sub>1mA</sub><sup>±</sup>(%)的变化曲线,除0.12 mol% NiO的样品的ΔE<sub>1mA</sub><sup>±</sup>(%)值变化过大,其它样品经受多次20kA浪涌冲击后的偏离值始终在4%以内。经受2×30kA的冲击后,除0.48 mol% NiO的样品,剩余样品变化值仍在4%范围内,表现优良。

图6示出了多次浪涌冲击后的正反向的非线性系数和漏电流随NiO含量变化曲线。



(a) 正面非线性系数和泄漏电流  
(b) 反面非线性系数和泄漏电流

图6 (20×20kA)+(2×30kA)脉冲浪涌冲击之后基本电学参数随NiO含量变化曲线



为了更全面地比较 (20×20 kA) + (2×30 kA) 浪涌冲击后的电性能变化,图 6 显示了多次浪涌冲击后的正反向的非线性系数和漏电流。正向和反向的非线性系数变化趋势基本一致,正向和反向的漏电流变化趋势也基本一致。可以看到,随着 NiO 含量的增加,漏电流下降,非线性系数提高,当含量达到 1.55 mol% 时,表现最优,之后会略有下降。这证实了 NiO 含量 1.55 mol% 时的样品有最优的抗浪涌冲击稳定性。

## 4 结论

(1) 系统研究了 NiO 含量对 ZnO 压敏电阻的晶相、微观结构与电性能之间的关系。随着 NiO 含量的增加,极性面 (0002) 晶面相对强度先减小后增加。大尖晶石数目减小,小尖晶石数目增加。对电性能来说,电压梯度和漏电流先减小后增大,非线性系数和钳制压比先增加后减小。(0002) 晶面的减少造成施主浓度和表面态密度的减少,可能是由于极性面更容易吸附掺杂粒子。

(2) ZnO 压敏电阻的抗浪涌冲击能力随着 NiO 含量的增加逐渐提升,在 1.55 mol% 时达到最佳,之后略有下降,变化规律与 (0002) 晶面相对强度变化规律相反,这可能是由于 (0002) 晶面作为极性面,在电压下会发生应变,与热应变共同作用,加剧了晶界结构的破坏。掺杂 1.55 mol% NiO 展现出优秀的综合电学性能,其电压梯度为 184.00 V/mm,非线性系数为 72.70,漏电流为 0.45 μA,在 20 kA 和 30 kA 下的压比分别为 2.20 和 2.38。在 (20×20 kA) + (2×30 kA) 浪涌电流冲击之后,正面电压梯度变化率为 -1.71%,反面变化率为 -3.93%,正反变化率为 -1.97%,呈现了最优的抗浪涌冲击稳定性。

## 参考文献

1 陈立军, ZnO压敏电阻器制备新技术研究. 2001, 西安

电子科技大学

- 2 李盛涛. ZnO压敏电阻片的基础研究和技术发展动态. 中国电工技术学会学术会议. 2004
- 3 宋建军,曹全喜,李智敏. ZnO压敏电阻器性能的改进. 电子元件与材料, 2005: 47-49
- 4 张树高,季幼章. ZnO压敏电阻器在汽车上的应用. 传感器与微系统, 1994: 38-41
- 5 王玉平,李盛涛. 新型ZnO压敏电阻片的研究进展. 电气应用, 2005. 024: 1-8,21
- 6 肖胜根,甘国友,严继康. 浅谈ZnO压敏电阻器低压化. 中国陶瓷工业, 2006. 16: 41-44
- 7 马德海. 影响氧化锌压敏电阻性能的因素. 电子元件与材料, 1985: 4-8
- 8 牛轶霞,宋吉江,邓红伟. 浅谈压敏电阻的应用. 电工技术, 1998: 52-54
- 9 史建华,钱振宇. 片式压敏电阻及其应用. 电源技术应用, 2010: 59-65
- 10 王振林,李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用. 2009: 氧化锌压敏陶瓷制造及应用
- 11 Abdullah, K.A.L., Termanini, M.D.,Omar, F.A. . Optimization Of Impurities "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" to Improve the ZnO Based Varistor Nonlinearity. Energy Procedia, 2012. 19
- 12 He, J., Long, W., Hu, J.,Liu, J. . Nickel oxide doping effects on electrical characteristics and microstructural phases of ZnO varistors with low residual voltage ratio. Journal- Ceramic Society Japan, 2011. 119: 43-47
- 13 Sun, X., Li, Q., Jiang, J.,Mao, Y. . Morphology-tunable synthesis of ZnO nanoforest and its photoelectrochemical performance. Nanoscale, 2014. 6: 8769-8780