

# 氧化钐掺杂对氧化锌压敏陶瓷电学特性的影响

汪建华, 谢 杰, 熊礼威

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以氧化锌、氧化镨、氧化亚钴、氧化铬和氧化钐作为原料,经配料、球磨、造粒、压片和烧结等工序制得压敏电阻片,采用电流-电压特性测试、X 射线衍射和扫描电子显微镜分别获得陶瓷的电性能参数,材料成分和微观结构图.实验结果表明:随着氧化钐含量的增加,氧化锌压敏陶瓷的非线性和压敏电压呈现先增大后降低的趋势.当氧化钐摩尔百分比低于 0.3 时,非线性系数和压敏电压随氧化钐含量的增加而增大.而氧化钐摩尔分数为 0.3% 时,压敏陶瓷具有最佳非线性电学特性,非线性系数为 35,压敏电压为 435 伏/毫米;继续增加氧化钐至摩尔分数为 0.5% 时,非线性系数和压敏电压将会降低.氧化钐绝大多数聚集在晶界层,抑制晶粒生长,从而提高了压敏陶瓷的压敏电压.而极少数氧化钐与氧化锌发生置换反应,降低了氧化锌颗粒的电阻,从而提高了非线性.因此氧化锌压敏陶瓷因掺杂氧化钐提高了电性能而有望应用在高压领域.

**关键词:**氧化锌氧化镨系压敏陶瓷;氧化钐;非线性系数

**中图分类号:** TQ174

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.05.011

## 0 引 言

氧化锌(ZnO)压敏材料是一种多晶电子陶瓷结构,由 ZnO 和几种微量金属氧化物烧结而成;根据掺杂物的不同,可把 ZnO 压敏陶瓷分 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系和 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷<sup>[1]</sup>. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系因其具有优良的非线性早已被广泛应用于电子电力领域.但随后研究发现陶瓷的一些缺点导致其性能的优化,如最致命的缺点是 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在液相烧结中挥发,导致气孔率增加,电性能降低.其次是掺杂组分多、掺杂物价格昂贵、制备工艺复杂、烧结温度高等致使制造成本大幅度增加<sup>[2-3]</sup>; ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷因具有优良压敏特性、微观结构简单和掺杂组分少等优点,有望成为下一代备受欢迎的压敏陶瓷<sup>[4]</sup>.

ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷是一种以 ZnO 和 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 作为主要原材料,并添加一种或几种微量的金属氧化物(如 CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)烧结而成的半导体材料.综述前人一系列关于 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷的实验得知:掺杂 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 使得 ZnO 压敏陶瓷形成绝缘晶界骨架,具有微量的非线性;CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物质的添

加进一步提高 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷的非线性;要想得到更加良好的非线性,还需要添加如 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物质<sup>[5-9]</sup>.

Choon-Woo Nahm 等人研究 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 压敏陶瓷微观结构和电性能的影响.当 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔分数为 0.5% 时,压敏陶瓷具有最高的非线性系数: $\alpha=55.3^{[9]}$ .且 M. A. Ashrafa 等进行了 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO 压敏陶瓷的微观结构和电性能的影响研究,结果表明,当 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔分数为 0.3% 时,ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系陶瓷的压敏性能最好<sup>[10]</sup>.

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同属于稀土氧化物,且离子半径都比 ZnO 大;Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂使得 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷的非线性提高,且 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷使其具有优异的非线性,因此大胆设想掺杂 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也能同 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一样达到提高 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 系压敏陶瓷的电性能的效果.本实验在 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 压敏陶瓷中加入 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成 ZPCCS 陶瓷,主要研究了 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量对 ZPCCS 压敏陶瓷微观结构和压敏性能的影响,并对其内在机理进行分析.

**收稿日期:** 2013-03-08

**基金项目:** 武汉工程大学研究生创新基金(CX201138);国家自然科学基金项目(11175137);湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20121501)

**作者简介:** 汪建华(1955-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:等离子体技术及应用研究.

## 1 实验

本实验是以  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  作为原材料,采用传统陶瓷工艺制备氧化锌压敏电阻.材料的比例分别为  $(95.5-x)\text{ZnO}-1\text{Pr}_6\text{O}_{11}-2\text{CoO}-1.5\text{Cr}_2\text{O}_3-x\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; ( $x=0,0.1,0.3,0.5$ ,单位摩尔分数%),按该比例配比药品,并将样品依次编号为 S0, S1, S3, S5. 采用氧化锆球和玛瑙罐在行星球磨机中湿磨 6 h,研磨浆料在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  烘干 12 h 后取出,在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h,然后加 5% 聚乙烯醇,造粒过筛后,在  $80\text{ MPa}$  的压力下压制成  $11.5\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$  的生坯.再在  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  下空气中保温 1 h 自然降温,之后把样品磨成直径为  $11.5\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ . 把样品的两面涂上直径为 5 mm 的银浆,  $620\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 10 min 后自然降温.

采用自制电路系统测试 ZPCCS 压敏陶瓷的主要电性能参数,即 1 mA, 10 mA 对应的电压,其电路原理图如图 1 所示.非线性系数  $\alpha$  根据测试数据及公式(1)计算得出.利用阿基米德原理测得密度.通过扫描式电子显微镜(SEM)来观察 ZPCCS 压敏陶瓷的微观结构,XRD 分析物相成分.

$$\alpha = \log(I_2/I_1) / \log(V_2/V_1) \quad (1)$$

其中  $I_1=1\text{ mA}$ ;  $I_2=10\text{ mA}$ ;  $V_1V_2$  是  $I_1I_2$  对应的电压(单位:V).

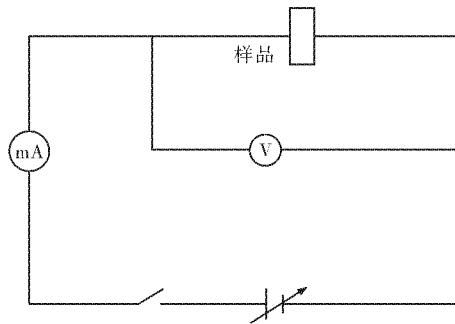


图 1 直流测试电路图

Fig. 1 Circuit diagram of direct current testing

## 2 结果与分析

### 2.1 X 射线衍射分析

图 2 显示了 ZPCCS 压敏陶瓷的 X 射线衍射(XRD)图;从图中可以看出,当没有掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  时, $\text{ZnO}$  压敏陶瓷的晶相简单,只有主晶相  $\text{ZnO}$  和  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  构成的晶界相;这与 Hng<sup>[9]</sup> 等人

的报道结果相一致,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  和  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  共同存在于  $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{Co}_3\text{O}_4$  系压敏陶瓷中,且  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  含量明显小于  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . 但掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  后,  $\text{ZnO}$  颗粒的衍射峰明显降低,且检测到了  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  衍射峰.这说明  $\text{ZnO}$  比例相对减少的同时,还说明其很可能与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  发生共熔反应,生成  $\text{ZnSm}_2\text{O}_4$  新相<sup>[10-12]</sup>. 而  $\text{CoO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  因掺杂量少,且与  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{ZnO}$  发生共熔反应<sup>[6-8]</sup>,因此 XDR 图没有明显的  $\text{CoO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  峰.

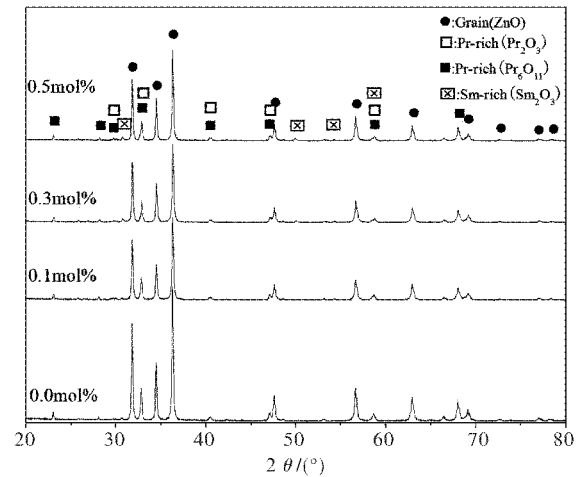
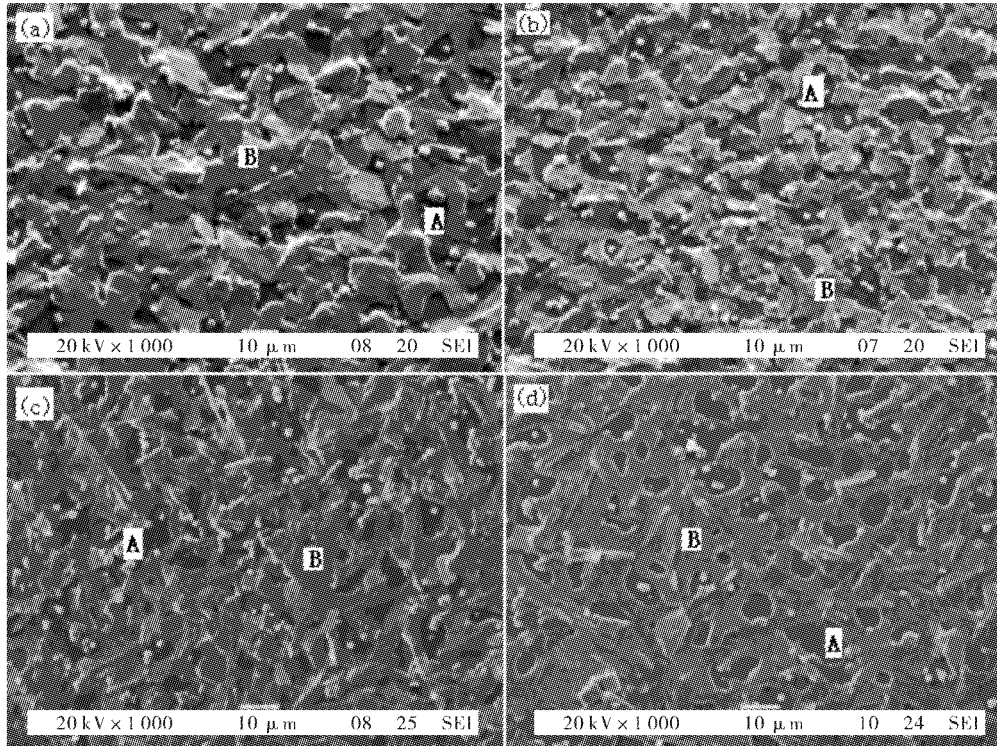


图 2 不同浓度氧化钐掺杂氧化锌压敏陶瓷的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns(XRD) of ZnO varistor doped with different  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  concentration

### 2.2 扫描式电子显微镜分析

图 3 显示了不同含量的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  对 ZPCCS 系压敏电阻微观结构的影响,从图中可以明显看出由灰白色片状物质依附在黑色材料聚集而成,经晶粒、晶粒边界和晶界层三处能谱分析 EDX 图对比验证,凸显出来的灰白色物质是含 Pr 及 Sm 氧化物;灰黑色物质则是  $\text{ZnO}$  晶相.由于掺杂量相对较多,导致表层 Pr 及 Sm 氧化物小部分凸显出来,相互支架,这样容易造成孔洞.不掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  时,其微观结构凸陷明显而松散,样品的表面存在很多孔洞.通过阿基米德原理测出密度  $\rho=5.35\text{ g/cm}^3$ . 但加入  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  后,晶界层明显溶解,且更紧密覆盖在  $\text{ZnO}$  表面上,这是因为  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  起着促进液相烧结、连接剂和晶粒生长抑制剂的作用<sup>[10]</sup>,使得陶瓷致密度越来越高;当  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  摩尔分数为 0.5% 时,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  使得晶界层与  $\text{ZnO}$  紧密相连.此时, ZPCCS 系压敏电阻的表面最平整,致密度最高,  $\rho=5.49\text{ g/cm}^3$ .



注: (a)摩尔分数 0%;(b)摩尔分数 0.1%;(c)摩尔分数 0.3%;(d)摩尔分数 0.5%

A: ZnO 晶粒; B: 晶界层(含  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnSm}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  等)

图 3 不同浓度氧化钐掺杂氧化锌压敏电阻的 SEM 图

Fig. 3 Scanning electron microscope(SEM) photographs of ZnO varistor doped with different  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  concentration

### 2.3 压敏性能分析

1 350 °C 下烧结 1 h 样品的 I-V 特性参数如表 1 所示,随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  含量的增加,非线性系数和压敏电压先是增加,然后逐步降低. 添加摩尔分数为 0.1% 的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  时,非线性系数和压敏电压都略有提高;当摩尔分数为 0.3% 时,非线性系数和压敏电压达到最大值,分别为:  $\alpha = 35$ ,  $V_{1\text{mA}} = 435$  V/mm;添加  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  摩尔分数达到 0.5% 时,氧化锌的非线性出现恶化现象,压敏电压略有降低.

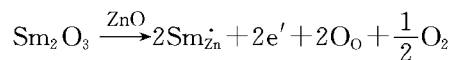
表 1 氧化锌压敏陶瓷的相关性能参数

Table 1 Relation characteristic parameters of ZnO varistor ceramics

样品 编号	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ 的掺杂量 摩尔分数/%	密度/ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\alpha$	压敏电压/ (V/mm)
S0	0	5.35	20	325
S1	0.1	5.39	25	380
S3	0.3	5.45	35	438
S5	0.5	5.49	28	395

由 SEM 图可知,ZnO 压敏陶瓷的微观结构简单,仅由 ZnO 晶粒和晶界层两相组成;随着氧化钐含量的增加,由于  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  离子半径比 ZnO 的离子半径大,因而大部分  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  偏析在晶界层,极少部分  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  固溶于 ZnO 颗粒内. 由表 1 得知,适

量掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ZnO 压敏陶瓷的压敏电压得到了提高,这可能是因为  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  在晶界层起着晶粒生长抑制剂的作用而引起的;但本实验因掺杂量过多,比较难以辨别晶粒尺寸变化情况,但众多研究证明:稀土氧化物掺杂 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  系压敏陶瓷,都起着抑制晶粒生长,提高压敏电压的作用<sup>[5,13-14]</sup>. 而非线性系数的提高,是极少数的  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  会与 ZnO 发生固溶反应,如式(2),产生了氧填隙原子和 ZnO 空位,自由电子浓度也随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  含量的增加而增加,因电子效应而致 ZnO 晶粒内的电阻降低,从而增大了 ZnO 压敏陶瓷的非线性.



但随着  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的摩尔分数增加到 0.5% 时,非线性在逐步降低,压敏电压也由 438 降到 395 V/mm,造成的原因可能是因为过多  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂 ZnO 压敏陶瓷,使得球磨过程中粉料混合不均匀,或烧结后 ZnO 晶粒内部孔洞数量开始增多等.

## 3 结 语

本文研究了  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  不同添加量对 ZnO- $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -CoO- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  压敏陶瓷的微观结构和压敏特性的影响,结果表明: $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂也能同其他稀土

氧化物一样提高了  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  系压敏陶瓷的压敏特性;氧化钐掺杂因促进  $\text{ZnO}$  压敏陶瓷液相烧结而提高了陶瓷的微观结构致密和压敏性能. 当  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂量摩尔分数为 0.3% 时,具有最佳压敏特性,压敏电压为  $V_{1\text{mA}}=435\text{ V/mm}$ ,非线性系数  $\alpha=35$ ;与未掺杂  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  相比,非线性提高了 10;继续添加  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  压敏陶瓷的压敏特性开始变差.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的掺杂研究将对在高压工作下的压敏陶瓷具有重要意义.

## 致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学等单位的资助,在此一并予以衷心的感谢!

## 参考文献:

- [1] 巫欣欣,张剑平,施利毅,等. 稀土掺杂氧化锌压敏瓷的研究进展[J]. 电瓷避雷器,2009,2(1):22-26.  
WU Xin-xin, ZHANG Jian-ping, SHI Li-yi, et al. Research Progress of Rear Earth Doped ZnO-based Varistor Ceramics [J]. Insulators and Surge Arresters, 2009, 2(1): 22-26. (in Chinese)
- [2] 赵鸣,郭巍,谢敏,等.  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  基压敏电阻的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(15): 26-28.  
ZHAO Ming, GUO Wei, XIE Min, et al. Research Progress of  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  Based Varistors [J]. Materials Review, 2010, 24(15): 26-28. (in Chinese)
- [3] Nahm C W. Electrical properties and stability of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ -based varistor ceramics[J]. Journal of Material Science, 2006, 41(20): 6822-6829.
- [4] Hai Feng. Effect of  $\text{SnO}_2$  doping on microstructural and electrical properties of  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  based varistor ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 7175-7180.
- [5] Peng Zhi-jian. Influence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping on microstructural and electrical properties of  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$  based varistor ceramic materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508: 494-499.
- [6] Miguel Angel Ramírez. Microstructural and Nonohmic Properties of  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$  Polycrystalline System [J]. Materials Research, 2010, 13 (1): 29-34.
- [7] Nahm C W. Microstructure and electrical properties of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ -based varistor ceramics [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2252-2255.
- [8] Ashraf M A, Bhuiyan A H. Microstructure and electrical properties of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based ZnO varistor ceramics [J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 855-860.
- [9] Hng H H, Knowles K M. Microstructure and current-voltage characteristics of praseodymium-doped zinc oxide varistors containing  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [J]. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2002, 37 (6): 1143-1154.
- [10] 刘振华,何军辉,刘宝琴,等. 钐掺杂氧化锌陶瓷的晶体结构和电磁特性[J],扬州大学学报:自然科学版,2011,14(2):30-34.  
LIU Zhen-hua, HE Jun-hui, LIU Bao-qin, et al. Structure and electromagnetic character of Sm-doped ZnO ceramic [J]. Journal of Yangzhou University(Natural Science Edition), 2011, 14(2): 30-34. (in Chinese)
- [11] 王振林,李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用[M]. 北京:科学出版社,2009:260-162.
- [12] Xu Dong. Microstructure and electrical properties of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2010, 20: 2303-2308.
- [13] Choon-Woo Nahm. Nonlinear current-voltage properties and accelerated aging behavior of ZPCCL-based varistors with sintering temperature [J]. Material Letters, 2007, 61: 4950-4953.
- [14] Choon-Woo Mahm. Microstructure, electrical properties, and aging behavior of  $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  varistor ceramics[J]. Ceramics International, 2011, 37: 3049-3054.

## Effect of samarium oxide doping on electrical properties of zinc oxide varistor ceramics

*WANG Jian-hua , XIE Jie , XIONG Li-wei*

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology,  
Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Zinc oxide, praseodymium oxide, cobaltous oxide, chromium oxide and samarium oxide were used as raw material, and zinc oxide varistor ceramics were prepared through the process of ingredient, milling, granulating, pressing and sintering. Microstructures, electrical parameters and material composition were examined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and I-V characteristics test respectively. The results show that the nonlinear coefficient and breakdown voltage increases at first and then deceases with samarium oxide added, when the doping level of samarium oxide is no more than 0.3 mol%, nonlinear coefficient and breakdown voltage of varistor ceramics increase; the varistor ceramics exhibit the optimum nonlinear electrical characteristics at the content 0.3 mol% of samarium oxide; the nonlinear coefficient of is 35, breakdown voltage is 435 V/mm; with the doping level of samarium oxide is more than 0.5 mol%, the nonlinear coefficient and breakdown voltage decreases. Most of samarium oxide are isolated to grain boundaries to inhibit grain growth and improve the varistor voltage. The nonlinear coefficient is enhanced after solid solution reaction occurs between a handful of samarium oxide and zinc oxide which reduces the resistance of zinc oxide particles. Therefore, zinc oxide varistor ceramics is hopeful to be applied in the field of high-voltage because its electricity property is enhanced by samarium oxide-doped.

**Key words:** zinc oxide-praseodymium oxide varistor; samarium oxide; nonlinear coefficient

本文编辑: 龚晓宁