

DOI: 10.11973/jxgccl202210007

富氧气氛烧结对 SnO_2 压敏电阻微观结构与电学性能的影响

孙冠岳¹, 赵洪峰¹, 刘冬季², 周远翔³, 谢清云⁴

(1. 新疆大学电气工程学院, 电力系统及大型发电设备安全控制和仿真国家重点实验室风光储分室, 乌鲁木齐 830046; 2. 国网宁夏电力有限公司宁东供电公司, 宁东 751408;
3. 清华大学, 电机工程与应用电子技术系电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084; 4. 西安西电避雷器有限公司, 西安 710200)

摘要: 分别在空气气氛和富氧气氛(氧气体积分数分别为 30%, 40%, 50%)下烧结制备 SnO_2 压敏电阻, 研究了烧结气氛中氧气含量对 SnO_2 压敏电阻微观结构和电学性能的影响。结果表明: 与空气气氛相比, 在富氧气氛中烧结的压敏电阻的物相组成与晶粒尺寸相近, 气孔更少, 致密性更好; 随着富氧气氛中氧气含量的增多, 压敏电阻的电学性能提高, 尤其在氧气体积分数为 50% 时, 压敏电阻的非线性系数提高了 46.9%, 电压梯度提高了 45.9%, 泄漏电流降低了 30.0%。

关键词: 压敏电阻; 电学性能; 微观结构; 陶瓷

中图分类号: TN384; TM28

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)10-0039-05

Effect of Oxygen-enriched Atmosphere Sintering on Microstructure and Electrical Properties of SnO_2 Varistors

SUN Guanyue¹, ZHAO Hongfeng¹, LIU Dongji², ZHOU Yuanxiang³, XIE Qingyun⁴

(1. The Wind Solar Storage Division of State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipment, School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. National Network Ningxia Power Co., Ltd., Ningdong Branch, Ningdong 751408, China; 3. State Key Laboratory of Power System and Power Generation Equipment Control and Simulation, Department of Electrical Engineering and Applied Electronics Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. Xidian Surge Arrester Co., Ltd., Xi'an 710200, China)

Abstract: SnO_2 varistors were sintered in air atmosphere and oxygen-enriched atmosphere (oxygen volume fractions of 30%, 40%, and 50%, respectively), and the effects of oxygen content in sintering atmosphere on microstructure and electrical properties of SnO_2 varistors were studied. The results show that the phase composition and grain size of the varistor sintered in the oxygen-riched atmosphere were similar to those sintered in the air atmosphere, and the varistor had fewer pores and better compactness. With increasing oxygen content in the oxygen-riched atmosphere, the electrical performance of the varistor increased, especially when the oxygen volume fraction was 50%, the nonlinear coefficient of the varistor increased by 46.9%, the voltage gradient increased by 45.9%, and leakage current was reduced by 30.0%.

Key words: varistor; electrical property; microstructure; ceramic

0 引言

ZnO 压敏电阻因为具有较高的非线性电流-电压($I-U$)特性和浪涌能量承受能力, 被广泛用于电力装备的过电压保护^[1-3]。但由于 ZnO 压敏电阻材料的掺杂元素多, 掺杂浓度高, 因此具有复杂的多相

收稿日期: 2021-07-15; 修订日期: 2022-07-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51762038)

作者简介: 孙冠岳(1994—), 男, 山东德州人, 硕士研究生

通信作者(导师): 赵洪峰副教授

结构,其微观结构与电学性能仍有待改善^[4]。目前有关压敏电阻的研究主要分为两个方向,一是如何提高 ZnO 的电学性能;二是寻找有潜力的电学性能更优的材料来替代 ZnO。

氧化物陶瓷 SnO₂ 是一种新型的单相结构压敏电阻用材料,其具有较好的非线性电流-电压特性^[5],但是存在泄漏电流偏高、长期工作电学稳定性差的缺陷。为解决此问题,研究^[6-12]都聚焦在改进配方和制备工艺这两个方面。ZHAO 等^[7]通过掺杂金属元素来改进 SnO₂ 压敏电阻非线性特征和低泄漏电流特性。SANTOS 等^[13]将 SnO₂ 压敏电阻在不同气氛下进行热处理后,发现在含氧气氛中进行热处理可使压敏电阻性能得到改善,但是没有提到烧结气氛中氧气含量对压敏电阻微观结构与电学性能的影响,且在这方面的研究鲜有报道。因此,作者研究了空气和富氧烧结气氛中氧气体积分数对 SnO₂ 压敏电阻微观结构与电学性能的影响,为进一步探索烧结工艺对 SnO₂ 压敏电阻电学性能的影响提供理论依据。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括 SnO₂ (粒径 0.81 μm, 纯度 99.85%)、Bi₂O₃ (粒径 0.96 μm, 纯度 99.15%)、CoO (粒径 0.9 μm, 纯度 99%)、Cr₂O₃ (粒径 0.55 μm, 纯度 99.5%)、CuO (粒径 0.77 μm, 纯度 99.6%), 均由西安西电避雷器有限公司提供。按照物质的量分数分别为 99.0%, 0.5%, 0.06%, 0.04%, 0.4%, 通过 HZY-A220 型电子天平称取 SnO₂、Bi₂O₃、CoO、Cr₂O₃ 和 CuO, 然后采用 MSK-SFM-1-10L 型行星式球磨机搅拌混合, 球磨介质为氧化锆球, 球磨时间为 2 h, 球料质量比为 1:1.5, 转速为 300 r·min⁻¹, 混合时间为 2 h, 获得混合浆料。将浆料在 DZF-6020 型烘干箱中于 1 300 °C 干燥 8 h。将烘干的原料通过 yz79 型粉末液压机, 在 80 MPa 的压力下压成直径为 30 mm、厚度为 2.0 mm 的压敏电阻坯体。将坯体置于 KSS-1600 °C 型氛围炉中, 分别在在空气气氛和富氧气氛下烧结, 烧结温度 1 300 °C, 保温时间为 2 h, 加热速率为 5 °C·min⁻¹, 冷却速率为 10 °C·min⁻¹。空气气氛中氧气的体积分数为 21%, 富氧气氛中氧气的体积分数分别为 30%, 40%, 50%, 通过炉膛抽真空至 0.05 MPa, 再充入富氧气体而获得。

采用 H/max 2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样的物相组成进行分析。采用 JEOL JSM-

6460LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样的微观形貌进行观察。在烧结而成的压敏电阻试样两面涂覆银浆, 采用美国吉时利仪器公司的 2410 型数字源表测试试样的伏安特性曲线 (E-J) 特性, 压敏电压 $E_{1\text{ mA}}$ 为流过压敏电阻的电流为 1 mA 时的电压。非线性系数 α 的计算公式为

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

式中: I 为电流; I_1 为 0.1 mA, I_2 为 1 mA; V_1 和 V_2 分别为电流 0.1 mA 和 1 mA 时的电压^[14]。

泄漏电流 J_L 为压敏电阻承受 0.75 $E_{1\text{ mA}}$ 时流过压敏电阻的电流。采用 Novocontrol Concept 80 型宽带介电和阻抗谱仪在 1 kHz 下测量电容-电压 (C-V) 特性。试样的施主密度、势垒高度与界面态密度的计算公式^[15-16]分别为

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V)}{q\epsilon_1\epsilon_0 N_d} \quad (2)$$

$$\phi_b = \frac{e^2 N_i^2}{2N_d\epsilon_0\epsilon_1} \quad (3)$$

$$N_i = (2\epsilon_1\epsilon_0 N_d \phi_b / q)^{1/2} \quad (4)$$

式中: ϕ_b 为势垒高度; N_d 为施主密度; V 为施加的晶粒边界电压; C 为晶粒单位面积的电容; C_0 为 $V=0$ 时晶粒单位面积的电容; ϵ_1 和 ϵ_0 分别为相对介电常数和真空介电常数; q 为电子电荷; N_i 为界面态密度。

2 试验结果与讨论

2.1 对微观形貌与物相组成的影响

由图 1 可见, 不同烧结气氛下制备的试样, 除检测到了 SnO₂ 金红石相外, 还检测到了 Co₂O₃ 相。采用线性截距方法获取试样的晶粒直径^[14], 在空气气氛和含体积分数 30%, 40%, 50% 氧气的富氧气氛中的晶粒平均直径分别为 27, 26, 25, 24 μm; 随烧结气氛中氧气含量的增多, 晶粒尺寸越小。

由图 2 可以看出, 空气气氛下烧结的试样, 气孔

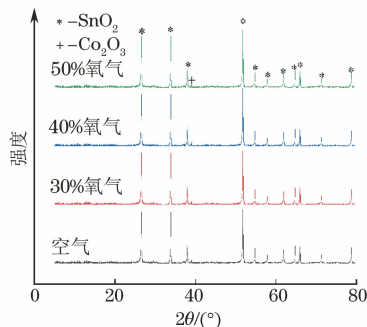


图 1 空气与不同氧气含量富氧气氛下烧结试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples sintered in air and oxygen-enriched atmospheres with different oxygen content

较多,这是铋元素在高温下挥发形成的^[15]。同时在氧气体积分数为 21% 的低氧气含量空气气氛下烧结会促使氧化物陶瓷 SnO₂ 中产生更多的氧空位^[17],由于氧空位与氧原子反应,致使陶瓷中缺失的氧原子得不到补充,使得试样的致密性变差。在富氧气氛下烧结后,随着氧气体积分数的提高,试样晶粒尺寸基本不变,气孔变少,致密性增加,这是因

为在富氧气氛烧结过程中缺失的氧原子得到了补充。另外,高温烧结时晶格会出现正离子缺位和氧离子缺位,在富氧气氛中过剩的氧原子进入晶格与晶粒内的氧缺位并进行平衡;氧缺位浓度的下降及正离子缺位浓度的增加产生晶格浓度差,促使氧缺位向气孔扩散,使气孔收缩,从而使富氧气氛下烧结试样的致密性得到了提高^[18]。

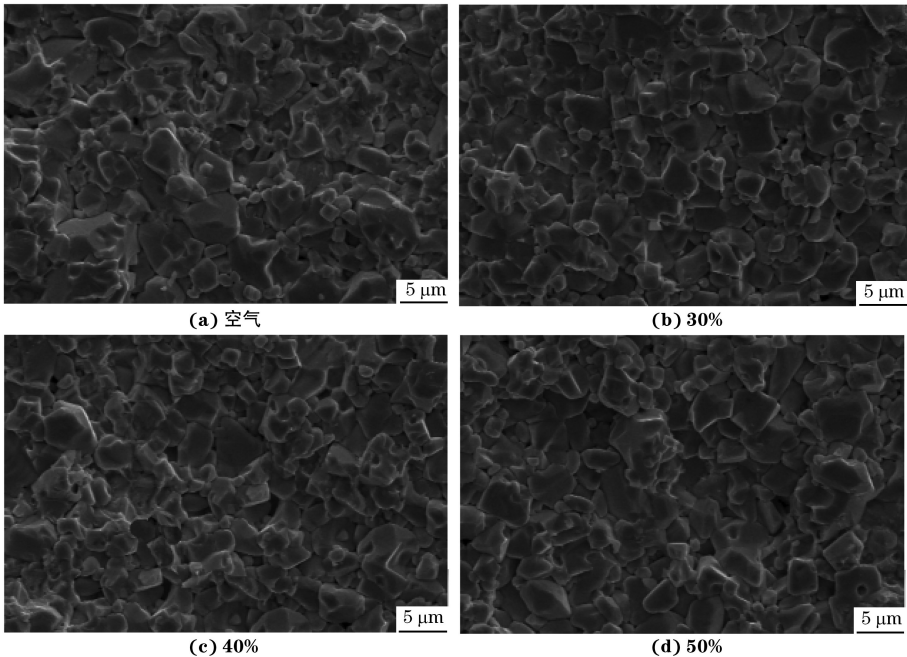


图 2 空气与不同氧气体积分数富氧气氛下烧结试样的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of samples sintered in air (a) and oxygen-enriched atmospheres with different oxygen volume fractions (b—d)

2.2 对电学性能的影响

由图 3 和表 1 可知,随烧结气氛中氧气含量的增加,试样的界面态密度、施主密度、势垒高度、压敏电压和非线性系数增大,泄漏电流减小。相比空气

气氛烧结的试样,非线性系数提高了 46.9%,泄漏电流降低了 30.0%。试样的肖特基势垒形成的原因是晶界吸附的氧与材料中的电子结合,形成一定宽度的电子耗尽层,使材料出现压敏特性。

表 1 空气与富氧气氛下烧结试样的电学性能参数

Table 1 Electrical property parameters of samples sintered in air and oxygen-enriched atmospheres

气氛	$N_d/(10^{22} \text{ m}^{-3})$	ϕ_b/eV	$N_i/(10^{15} \text{ m}^{-2})$	$E_{1 \text{ mA}}/(V \cdot \text{mm}^{-1})$	$J_L/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	α
空气	5.0	0.79	8.3	459.06	41.74	23.07
30%富氧气氛	5.2	0.81	8.7	561.62	38.65	25.44
40%富氧气氛	5.5	0.88	9.0	614.00	32.75	30.56
50%富氧气氛	5.7	1.07	9.7	669.56	29.20	33.89

N_i 的增加或者 N_d 的减小都可以增加势垒高度。试样的势垒高度提高的原因是 N_i 的增加。当烧结温度达到 600 ℃ 以上时,CoO 在富氧气氛中会发生化学反应^[19],反应式如下:



Co^{3+} 的离子半径(0.061 nm)小于 Sn^{4+} 的离子半径(0.069 nm),因此,Co³⁺ 可以进入 SnO₂ 晶格并充

当受体掺杂剂,影响 SnO₂ 晶界中氧原子的吸附^[20],有利于晶粒边界上 N_i 增加,从而提高了晶粒的势垒高度^[21]。

势垒高度还取决于在 SnO₂ 压敏电阻晶粒间界面上的氧气含量^[22]。SANTOS 等^[13] 研究表明,晶界处的氧化气氛会强烈影响微观电气参数。在富氧气氛中,随着氧气含量的增加,试样的 N_i 和 ϕ_b 值不断增大,尤其是氧气体积分数为 50% 时,试样中

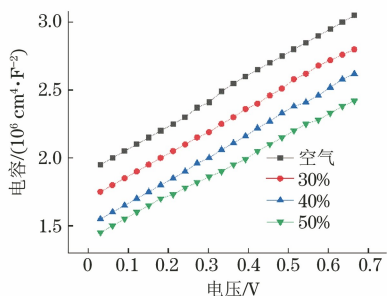


图3 空气与不同氧气体积分数富氧气氛下烧结试样的C-V图

Fig.3 C-V diagram of samples sintered in air and oxygen-enriched atmospheres with different oxygen volume fractions

N_i 和 ϕ_b 的值达到最大,分别为 $9.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 和 1.07 eV ,与上述 N_i 增加可以提高势垒高度的结论一致。富余的氧原子将被吸附到 SnO_2 晶界上,且很容易捕获电子,成为带负离子的深层缺陷陷阱,从而提高了晶粒的界面态密度,进而提高了势垒高度^[23-25]。

由图4和表1可知,在富氧气氛中烧结试样的电压梯度随着氧气含量的增加而增大,当氧气体积分数为50%时,其电压梯度最大,为 $669.56 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$,大于在空气气氛中烧结的试样的电压梯度,提高幅度为45.9%。

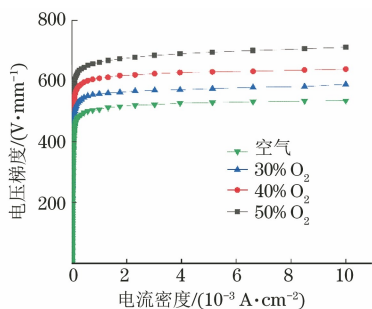


图4 空气与不同氧气含量富氧气氛下烧结试样的E-J曲线

Fig.4 E-J curves of samples sintered in air and oxygen-enriched atmospheres with different oxygen content

压敏电阻的电压梯度计算公式^[26]为

$$E = \bar{n} V_b \quad (6)$$

式中: $\bar{n}$ 为单位长度中晶粒的平均数量; V_b 为施加在晶界上的电压值。

$\bar{n}$ 和 V_b 的值与势垒高度呈正相关,晶粒尺寸越小, $\bar{n}$ 越大,单位长度存在的晶界就越多。在富氧气氛下烧结试样的晶粒尺寸随着氧气含量的增加而减小,当氧气体积分数为50%时,试样的晶粒尺寸最小,为 $24 \mu\text{m}$,势垒高度最高,为 1.07 eV 。这是因为 $\bar{n}$ 与 V_b 值的增加会提高试样的电压梯度^[27],对于设计最佳的超高压避雷器很合适^[28-29],这意味着烧结气氛中氧气体积分数是影响 SnO_2 压敏电阻电学性能的重要因素。

3 结论

(1) 与空气气氛相比,在富氧气氛中烧结的 SnO_2 压敏电阻的物相组成与晶粒尺寸相近,气孔更少,致密性更好。

(2) 富氧气氛中氧气的体积分数越高,烧结的 SnO_2 压敏电阻电学性能越好。与空气气氛相比,压敏电阻的非线性系数更高,电压梯度更大,泄漏电流更小,尤其在氧气体积分数为50%时,压敏电阻的非线性系数提高了46.9%,电压梯度提高了45.9%,泄漏电流降低了30.0%。

参考文献:

- [1] TAKEMURA T, KOBAYASHI M, TAKADA Y, et al. Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(5): 430-436.
- [2] HAMANO K, NAKAGAWA Z E, OKAMOTO Y, et al. Electrical properties and microstructure of ZnO-Nb₂O₅-MnO ceramics sintered in the liquid phase [M]//Ceramic Microstructures '86. Boston, MA: Springer, 1987: 687-696.
- [3] HE J L, HU J, MENG B W, et al. Requirement of ultra-high voltage GIS arrester to voltage gradient of metal-oxide varistor [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2009, 52(2): 450-455.
- [4] RAMÍREZ M A, FERNÁNDEZ J F, RUBIA M, et al. The influence of area/volume ratio on microstructure and non-Ohmic properties of SnO_2 -based varistor ceramic blocks [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, 20(1): 49-54.
- [5] LU C H, CHYI N, WONG H W, et al. Effects of additives and secondary phases on the sintering behavior of zinc oxide-based varistors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 62(2): 164-168.
- [6] NAHM C W, KIM H S. Effect of $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ -based varistors [J]. Materials Letters, 2002, 56(4): 379-385.
- [7] ZHAO H F, LIANG W X, WANG F, et al. A low leakage current (Co, Mn, Ta)- SnO_2 varistor tailored by doping with chromium for power grids [J]. Results in Physics, 2020, 18: 103314.
- [8] DORRAJ M, ZAKARIA A, ABDOLLAHI Y, et al. Optimization of Bi_2O_3 , TiO_2 , and Sb_2O_3 doped ZnO-based low-voltage varistor ceramic to maximize nonlinear electrical properties [J]. The Scientific World Journal, 2014, 2014: 741034.
- [9] NAHM C W. Effect of dopant (Al, Nb, Bi, La) on varistor properties of $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ceramics [J]. Ceramics International, 2010, 36(3): 1109-1115.
- [10] ALLES A B, BURDICK V L. The effect of liquid-phase

- sintering on the properties of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(11): 6883-6890.
- [11] MENG P F, LYU S L, HU J, et al. Tailoring low leakage current and high nonlinear coefficient of a Y-doped ZnO varistor by indium doping[J]. Materials Letters, 2017, 188: 77-79.
- [12] LAO Y W, KUO S T, TUAN W H. Effect of powder bed on the microstructure and electrical properties of Bi_2O_3 - and Sb_2O_3 -doped ZnO[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, 20(3): 234-241.
- [13] SANTOS M R C, BUENO P R, LONGO E, et al. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO_2 -based varistors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(2): 161-167.
- [14] LEITE E R, NASCIMENTO A M, BUENO P R, et al. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO_2 based varistor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1999, 10(4): 321-327.
- [15] PREIS W, SITTE W. Electrical properties of grain boundaries in interfacially controlled functional ceramics[J]. Journal of Electroceramics, 2015, 34(2/3): 185-206.
- [16] MUKAE K, TSUDA K, NAGASAWA I. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(6): 4475-4476.
- [17] 王海庆. 三氧化钨非线性电学特性的缺陷模型及其抗老化能力研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- WANG H Q. Nonlinear electrical property and ageing resistivity of tungsten trioxide ceramic [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012.
- [18] PIANARO S A, BUENO P R, LONGO E, et al. A new SnO_2 -based varistor system[J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(10): 692-694.
- [19] WURST J C, NELSON J A. Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 109.
- [20] AGUILAR-MARTÍNEZ J A, PECH-CANUL M I, LEYVA-PORRAS C, et al. Effect of Co_3O_4 content and compaction pressure on the microstructure and electric properties of SnO_2 - Sb_2O_5 - Cr_2O_3 varistor ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 8237-8243.
- [21] BERNIK S, MACEK S, AI B. Microstructural and Electrical Characteristics of Y_2O_3 -Doped ZnO- Bi_2O_3 -Based Varistor Ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10-11): 1875-1878.
- [22] KIM S S, CHO H G, CHOI I S, et al. A study on the microstructure and surge characteristics of ZnO varistor for distribution arrester[C]//Proceedings of International Conference on Power System Technology, Kunming: IEEE, 2002: 2212-2217.
- [23] STUCKI F, GREUTER F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(5): 446-448.
- [24] BUENO P R, LEITE E R, OLIVEIRA M M, et al. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(1): 48-50.
- [25] FAYAT J, CASTRO M S. Defect profile and microstructural development in SnO_2 -based varistors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(10): 1585-1591.
- [26] 孟鹏飞, 胡军, 邬锦波, 等. 氧化锌压敏电阻综合性能的多元掺杂综合调控[J]. 高电压技术, 2018, 44(1): 241-247.
- MENG P F, HU J, WU J B, et al. Comprehensive performances of ZnO varistors tailored by multi-elements doping[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(1): 241-247.
- [27] ISHIBE S, KATO T, TAKADA Y, et al. Improvement of ZnO element performance by reducing spinel particles[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2008, 23(4): 1972-1977.
- [28] LIANG W X, ZHAO H F, FAN S H, et al. Improvement of voltage gradient and leakage current characteristics of Mn_2O_3 and In_2O_3 added SnO_2 -ZnO- Ta_2O_5 based varistor [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 124: 105582.
- [29] HE J L, HU J, LIN Y H. ZnO varistors with high voltage gradient and low leakage current by doping rare-earth oxide [J]. Science in China Series E: Technological Sciences, 2008, 51(6): 693-701.

《机械工程材料》杂志防诈骗公告

近期,有不法单位和个人在网络上假冒我刊官网,或通过电子邮件、电话等形式以本刊名义向作者收取一定的审稿费或版面费,已有多人被骗 200~800 元不等。这一行为严重侵害了我刊的良好声誉及合法权益,我刊强烈谴责这种诈骗行为,并郑重声明:

1.《机械工程材料》杂志的唯一官方投稿网站为材料与测试网(www.mat-test.com)。点击“在线投审稿”即可进入投稿页面。或者直接输入“<http://www.mat-test.com/Submission>”即可投稿或查询稿件的进度。

2.《机械工程材料》杂志社版面费支付方式仅有两种渠道:

(1) 邮局汇款。收款人:《机械工程材料》编辑部。地址:上海市虹口区邯郸路 99 号。邮编:200437

(2) 银行转账。收款人:上海材料研究所。开户行:工行大柏树支行。账号:1001232009014409183

如有疑问,请及时联系编辑部。

联系电话:021-65541496;021-65556775-368

邮箱:mem@mat-test.com

《机械工程材料》编辑部