

## 铋硼玻璃掺杂对 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系压敏电阻性能影响

万 帅, 吕文中

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

**摘 要:** 研究了铋硼玻璃掺杂对  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻微观结构和非线性特性的影响. 由 SEM 结果可知: 在  $900^\circ\text{C}$  烧结时, 低熔点铋硼玻璃通过液相烧结机制能够促进氧化锌晶粒生长和提高晶粒分布的均匀性; 然而, 未熔融的铋硼玻璃通过颗粒阻滞机理阻碍了氧化锌压敏陶瓷晶粒的生长. 当铋硼玻璃掺杂量为 2wt% 时, 可以得到最佳非线性特性: 电位梯度  $E_{1\text{mA}} = 124.9\text{V/mm}$ , 非线性系数  $\alpha = 46.2$ , 漏电流密度  $J_L = 0.2\mu\text{A/cm}^2$ . 对铋硼玻璃掺杂压敏电阻来说, 其晶粒生长动力学指数和激活能  $Q$  要远小于铋硼玻璃掺杂压敏电阻, 仅为  $n \approx 2.15$  和  $146.2\text{ kJ/mol}$ . 以上分析表明: 与铋硼玻璃相比, 铋硼玻璃能够更有效的促进氧化锌晶粒生长, 改善  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻的微观结构, 提高非线性特性.

**关 键 词:** 铋硼玻璃; 铋硼玻璃; 压敏电阻; 电性能; 晶粒生长动力学

中图分类号: TN304

文献标识码: A

## Influences of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Glass Doping on Properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -based Varistors

WAN Shuai, LÜ Wen-Zhong

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The influences of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass additives on the microstructure and nonlinear electrical properties of  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -based varistor were investigated. SEM images show that low melting  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass can help to increase ZnO grain size and refine microstructure with uniform grain size distribution at  $900^\circ\text{C}$  through liquid phase sintering mechanism, whereas the grain size decreases with increasing  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass addition resulting from non-melting  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass pinning the ZnO grain boundaries. The varistor ceramics with 2wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass addition own best nonlinear electrical properties with voltage gradient  $E_{1\text{mA}} = 124.9\text{V/mm}$ , nonlinear coefficient  $\alpha = 46.2$ , leakage current density  $J_L = 0.2\mu\text{A/cm}^2$ . For  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass doped varistor, kinetic exponent  $n_B$  and apparent activation energy  $Q_B$  are only 2.15 and  $146.2\text{ kJ/mol}$  which are much lower than that of  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass doped varistor. The results reveal that  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass doping is more effective in improving the microstructure and electrical properties of  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ -based varistor than  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass doping.

**Key words:**  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass; varistor; electrical properties; kinetic of grain growth

以  $\text{ZnO}$  为主体, 通过添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等多种添加剂烧结制备而成的  $\text{ZnO}$  基非线性压敏电阻, 广泛应用于低压电子设备和集成电路的过压保护中<sup>[1-2]</sup>. 随着电子设备微型化和集成电路集成度的不断提高, 人体静电(ESD)保护问题变得愈发不容忽视, 因而采用叠层制造工

艺制备的小型片式压敏电阻器(MLV)便应运而生, 充当新型 ESD 抑制器<sup>[3-4]</sup>. 在 MLV 生产中为实现金属-陶瓷共烧及降低生产成本, 要求压敏陶瓷材料应具有相对较低的烧结温度.

在压敏陶瓷电阻制备中常采用以下几种方法来实现低温烧结: 化学共沉淀法<sup>[5]</sup>; 溶胶-凝胶法<sup>[6-7]</sup>;

收稿日期: 2009-12-10, 收到修改稿日期: 2010-02-05

基金项目: 新世纪优秀人才支持项目(NCET-07-0329)

作者简介: 万 帅(1983-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 吕文中, 教授. E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn

高能球磨法<sup>[8]</sup>、微波烧结法<sup>[9]</sup>；通过引入低熔点化合物或烧结助剂<sup>[10]</sup>。其中掺杂低熔点玻璃作为烧结助剂来实现 ZnO 系压敏电阻的低温烧结，是较经济实用的一种方法。但是，如果选择的玻璃添加剂不合适，会导致其电位梯度迅速上升，非线性和漏电流极度恶化。文献[11]报道适量的铋硼玻璃能够改善低压氧化锌压敏电阻的烧结特性和电性能，但改善程度尚不明显，烧结温度仍然较高(1000℃)，而且当铋硼玻璃含量略高时，非线性特性极度恶化。因此，寻找一种既能降低 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系压敏电阻烧结温度，又能提高其非线性特性的低熔点玻璃，显得尤为重要。基于以上考虑，本工作研究了铋硼玻璃掺杂对 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系压敏电阻微观结构、晶粒生长动力学和电性能的影响，并比较分析了铋硼玻璃和铋硼玻璃掺杂效果的不同。

## 1 实验方法

### 1.1 铋硼玻璃和压敏电阻样品的制备

将分析纯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 按  $n(\text{Bi}_2\text{O}_3):n(\text{H}_3\text{BO}_3)=1:3$  的比例混合，采用传统玻璃工艺制备铋硼玻璃。将该铋硼玻璃添加到 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系压敏电阻陶瓷粉体中，掺杂量为  $x=0, 1\text{wt}\%, 2\text{wt}\%, 3\text{wt}\%$  和  $4\text{wt}\%$ 。然后采用传统陶瓷制备工艺，压制成  $\phi 17\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的坯片，在 900℃ 下烧结 3h。选择  $x=2\text{wt}\%$  的样品作为晶粒生长动力学的研究对象。样品在电阻炉中于 850、900、950 和 1000℃ 下分别烧结 2、3、5 和 8 h。铋硼玻璃及铋硼玻璃掺杂压敏电阻样品的制备则参照文献[11]所采用的方法。

### 1.2 测试方法

以 10℃/min 的升温速度在 25~1000℃ 范围内分别对铋硼玻璃做差热分析(DTA)测试。应用 FEI-Quanta 200 型环境扫描电子显微镜观察压敏电阻样品的表面形貌，研究其微观结构和晶粒分布状况。平均晶粒尺寸  $d$  可根据线性截距法获得： $d=1.56L/MN$ <sup>[12]</sup>。为测量压敏电阻样品的电性能，在样品表面涂敷银电极浆料并在 550℃ 热处理 10min。用 MY-4C 型压敏电阻测试仪测量和计算出各样品的电位梯度  $E_{1\text{mA}}$ 、非线性系数  $\alpha$  和漏电流密度  $J_L$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铋硼玻璃的热学性能

在玻璃转化温度和熔融温度下，玻璃结构趋于

松散并逐渐向可塑性和液态转变，在差热曲线上表现为吸热峰；玻璃属于亚稳态，其内能一般高于晶体，从玻璃中析出晶体时要释放能量，在差热曲线上表现为放热峰。从图 1 所示铋硼玻璃的差热分析曲线可知，铋硼玻璃的玻璃转变温度  $T_g$ 、析晶温度  $T_c$  和熔融温度  $T_m$  分别为 356、397 和 664℃。与文献[11]报道的铋硼玻璃的特征温度相比，铋硼玻璃的  $T_g$ 、 $T_c$  和  $T_m$  均较低。因此，铋硼玻璃在压敏电阻烧结初始阶段便能够形成充足的液相，而铋硼玻璃则要在 970℃ 附近才能熔融，这种差异势必将影响 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系压敏电阻的微观结构和电性能。

### 2.2 不同玻璃掺杂压敏电阻微观结构对比

由 SEM 照片可知，玻璃掺杂量直接影响着压敏电阻的晶粒大小及分布状况。如图 2(b)所示，铋硼玻璃掺杂量  $x=2\text{wt}\%$  的压敏电阻的平均晶粒尺寸要明显大于不掺杂的样品，结晶性优于  $x=4\text{wt}\%$  的样品，并且该样品晶粒均匀度较好，而在其它样品中晶粒尺寸分布分散性较大。这主要是由于适量的低熔点铋硼玻璃( $T_m=664^\circ\text{C}$ ，远低于烧结温度 900℃)在烧结过程中产生的液相能够较好地浸润氧化锌晶粒，使晶粒尺寸增大，分布更为均匀，有效地改善了 ZnO 压敏电阻的微观结构；而当  $x>2\text{wt}\%$  时，如图 2(b)所示，过多的玻璃液相覆盖在氧化锌晶粒上，形成一个阻挡层，把氧化锌晶粒隔开，降低了固相传质效应，从而阻碍晶粒的生长，同时降低了烧结体结构均匀性。由文献[11]报道的铋硼玻璃掺杂压敏电阻的微观结构可知，随着铋硼玻璃掺杂量的增加，氧化锌平均晶粒尺寸呈逐渐减小的变化趋势。在 900℃ 烧结时，高熔点铋硼玻璃( $T_m'=970^\circ\text{C}$ )还没有完全熔化，未熔融的铋硼玻璃分布在压敏电阻晶粒边界，对氧化锌晶界迁移起阻滞作用，最终阻碍了

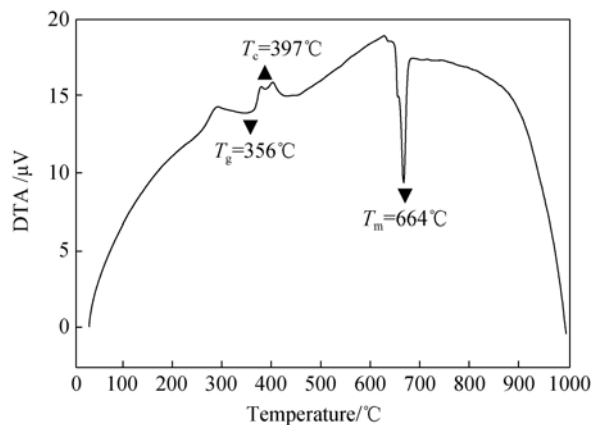


图 1 铋硼玻璃的差热分析曲线

Fig. 1 DTA curve of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass

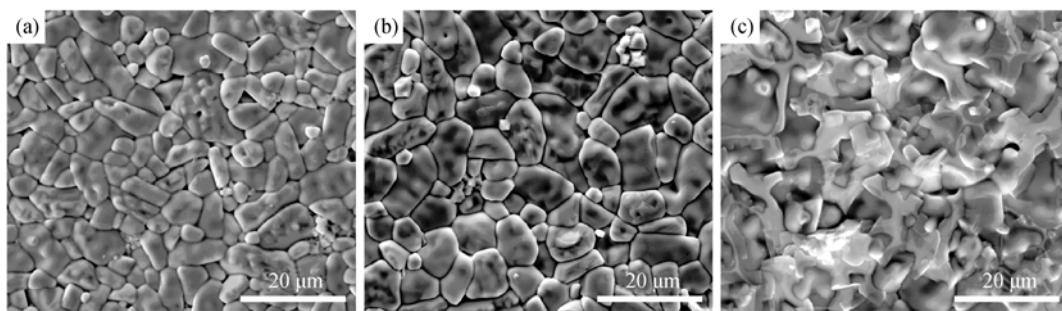


图2 铋硼玻璃掺杂压敏电阻的SEM照片

Fig. 2 SEM images of varistor samples sintered at 900°C

(a) Un-doped varistor sample; (b) 2wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass; (c) 4wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass

氧化锌晶粒的生长<sup>[11]</sup>. 因此, 由上述分析结果可知: 与铋硼玻璃相比, 铋硼玻璃能够更有效改善压敏电阻的微观结构, 并促进压敏电阻晶粒生长, 使  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻在 900°C 有良好的烧结性能.

### 2.3 不同玻璃掺杂压敏电阻电性能对比

图3绘出了900°C烧结时铋硼玻璃掺杂量与压敏电阻非线性三参数的关系曲线. 随着掺杂量  $x$  值的增加,  $E_{1\text{mA}}$  值一开始先缓慢减小, 并在  $x=2\text{wt}\%$  时达到最小值 124.9V/mm, 然后又迅速增大, 值得一提的是, 该  $E_{1\text{mA}}$  最小值比未掺杂样品的电位梯度 (233.5V/mm) 降低了约 46.5%; 非线性系数和漏电流密度的变化规律则与电位梯度相反. 当  $x$  在 0~2wt% 范围内, 非线性系数  $\alpha$  增加, 漏电流密度  $J_L$  减小, 并在  $x=2\text{wt}\%$  时得到各自最优值  $\alpha=46.2$ ,  $J_L=0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 但当  $x>2\text{wt}\%$  时, 非线性系数又逐渐下降, 漏电流增大. 其原因是: 当  $x=2\text{wt}\%$  时, 适量的铋硼玻璃在烧结过程中产生的液相能够较好地浸润氧化锌晶粒, 使晶粒尺寸增大, 改善了压敏电阻的微观结构, 降低了电位梯度, 提高了非线性特性; 而当  $x>2\text{wt}\%$  时, 过多的铋硼玻璃在氧化锌晶粒表面富集, 反而降低了固相传质效应, 阻碍了晶粒的生长, 造成晶界高阻层势垒电阻值的降低, 非线性特性

劣化.

由文献[11]报道的铋硼玻璃掺杂压敏电阻的电性能可知, 在 900°C 烧结时, 铋硼玻璃掺杂不但不能改善  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻微观结构, 反而抑制氧化锌晶粒生长, 导致电位梯度迅速上升, 非线性严重恶化<sup>[11]</sup>. 而铋硼玻璃掺杂  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻在 900°C 烧结时却能够得到很好的电性能, 并且当掺杂量  $x=2\text{wt}\%$  时, 最佳压敏性能为:  $E_{1\text{mA}}=124.9\text{V}/\text{mm}$ ,  $\alpha=46.2$ ,  $J_L=0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

### 2.4 不同玻璃掺杂压敏电阻晶粒生长动力学对比

根据表1中所列铋硼玻璃掺杂压敏电阻的平均晶粒尺寸数据和晶粒生长动力学方程<sup>[13]</sup>作样品的  $\lg G \sim \lg t$  和  $\lg G^n/t \sim T^{-1}$  拟合曲线, 如图4所示.

根据  $\lg G \sim \lg t$  和  $\lg G^n/t \sim T^{-1}$  拟合曲线的斜率, 分别可以计算出铋硼掺杂  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻晶粒生长动力学指数和激活能:  $n_B \approx 2.15$ ,  $Q_B \approx 146.2 \text{ kJ/mol}$ . 由文献[11]报道的铋硼玻璃掺杂压敏电阻的晶粒生长动力学可知: 当烧结温度  $T \leq 1000^\circ\text{C}$  时, 铋硼玻璃掺杂压敏电阻晶粒生长动力学指数  $n_z \approx 4.54$ , 激活能  $Q_z \approx 316.5 \text{ kJ/mol}$ ; 而当烧结温度  $T > 1000^\circ\text{C}$  时, 其动力学指数  $n_z \approx 2.92$ , 激活能  $Q_z \approx 187 \text{ kJ/mol}$ <sup>[11]</sup>. 与铋硼玻璃相比, 铋硼玻璃掺杂

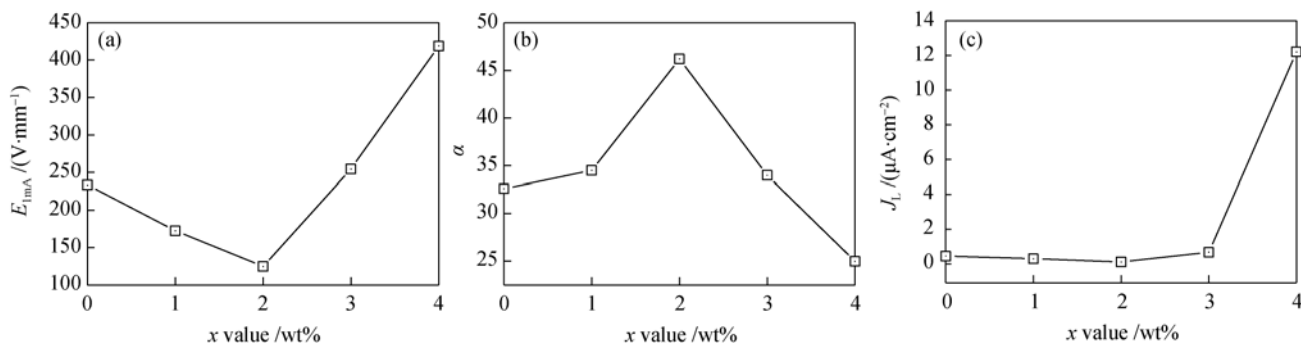


图3 铋硼玻璃掺杂量与压敏电阻电性能的关系曲线

Fig. 3 Electrical properties of varistor samples as a function of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass contents(a) Voltage gradient  $E_{1\text{mA}}$ ; (b) Nonlinear coefficient  $\alpha$ ; (c) Leakage current density  $J_L$

表 1 铋硼玻璃掺杂压敏电阻的平均晶粒尺寸/ $\mu\text{m}$   
Table 1 Average grain size of varistor samples doped with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass/ $\mu\text{m}$

Soaking time, $t/\text{h}$	Temperature, $T/^\circ\text{C}$			
	850	900	950	1000
2	4.3	6.8	8.5	10.0
3	5.0	8.3	9.8	12.6
5	6.5	11.2	12.6	15.8
8	7.9	13.2	15.8	19.1

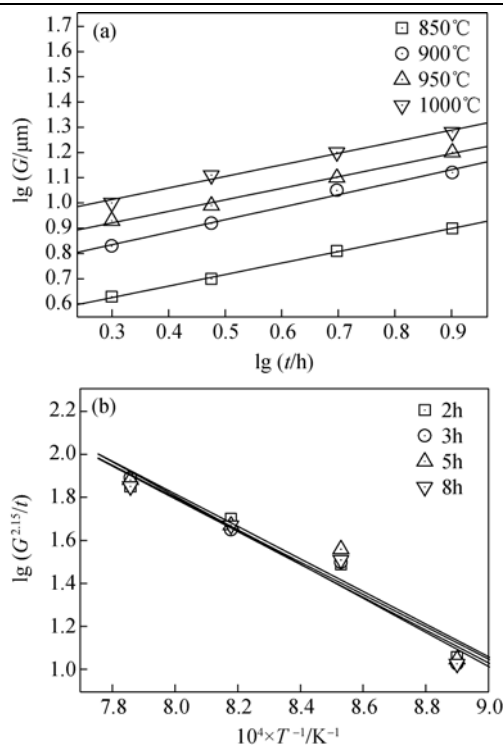


图 4 铋硼玻璃掺杂压敏电阻晶粒生长曲线

Fig. 4 Curve for grain growth of varistors doped with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass

(a)  $\lg G \sim \lg t$ ; (b)  $\lg G^n/t \sim T^{-1}$

压敏电阻平均晶粒生长动力学指数和激活能都要小的多。这是由于铋硼玻璃的熔点( $664^\circ\text{C}$ )远低于锌硼玻璃的熔点( $970^\circ\text{C}$ )，铋硼玻璃对于  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻的液相烧结贡献更大，氧化锌晶粒在铋硼玻璃液相中的溶入-析出传质速度更快，导致氧化锌晶粒生长速度加快。因此，在低温  $900^\circ\text{C}$  下烧结铋硼玻璃更能促进压敏电阻晶粒生长，改善压敏电阻微观结构，提高非线性特性。

### 3 结论

实验重点研究了铋硼玻璃掺杂对  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻微观结构、晶粒生长动力学和电性能的影响，并比较分析了铋硼玻璃和锌硼玻璃掺杂的不同。

1) 由 DTA 分析可知，铋硼玻璃的熔融温度

$T_m=664^\circ\text{C}$ ，因此，当样品在  $900^\circ\text{C}$  烧结时，铋硼玻璃在烧结初始阶段便能形成充足的液相，促进氧化锌晶粒的生长；而锌硼玻璃的熔融温度  $T_m'=970^\circ\text{C}$ ，未熔融的锌硼玻璃分布在压敏电阻的晶粒边界，对氧化锌颗粒边界迁移起阻滞作用，反而阻碍了氧化锌晶粒的生长。

2) 在  $900^\circ\text{C}$  烧结时，铋硼玻璃料能够有效改善  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻的微观结构和提高非线性特性。当铋硼玻璃掺杂量  $x=2\text{wt}\%$  时，最佳压敏性能为： $E_{1\text{mA}}=124.9\text{V/mm}$ ， $\alpha=46.2$ ， $J_L=0.2\mu\text{A/cm}^2$ 。

3) 铋硼玻璃掺杂  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻平均晶粒生长动力学指数和激活能为  $n_B \approx 2.15$ 、 $Q_B \approx 146.2\text{ kJ/mol}$ 。与锌硼玻璃相比，铋硼玻璃掺杂  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻的晶粒生长动力学指数和激活能都较小，因此铋硼玻璃降低  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻烧结温度，促进晶粒生长效果要优于锌硼玻璃。

因此，铋硼玻璃是一种更有效的  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  系压敏电阻促烧剂和非线性特性增强剂。

### 参考文献:

- [1] Clarke D R. Varistor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(3): 485–502.
- [2] 张丛春, 周东祥, 龚树萍. 低压  $\text{ZnO}$  压敏电阻材料研究及发展概况. 功能材料, 2001, **32**(4): 343–347.
- [3] 钟明峰, 钱 皆, 庄 严. 多层片式压敏电阻器及其应用. 电子元器件应用, 2002, **4**(7): 7–13.
- [4] 王兰义, 吕呈祥, 景志刚, 等. 多层片式压敏电阻器的应用. 传感器与微系统, 2006, **25**(5): 1–4.
- [5] 张 虎, 曹全喜, 孟锡俊, 等. 共沉淀法制备  $\text{ZnO}$  压敏电阻复合添加剂. 光电材料, 2009, **22**(5): 78–83.
- [6] Huang Y Q, Liu M D, Zeng Y K, et al. Preparation and properties of  $\text{ZnO}$ -based ceramic films for low-voltage varistors by novel Sol-Gel process. *Mater. Sci. Eng., B*, 2001, **86**(3): 232–236.
- [7] 刘素琴, 黄可龙, 宋志方, 等(LIU Su-Qin, et al). Sol-Gel 法制备  $\text{ZnO}$  压敏陶瓷及其电性. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(2): 376–380.
- [8] 刘宏玉, 孔 慧, 蒋冬梅, 等(LIU Hong-Yu, et al). 高能球磨法制备氧化锌压敏电阻的低温烧结. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2006, **34**(4): 483–486.
- [9] Lee W C, Liu K S, Lin I N. Nonlinear electrical properties of  $\text{ZnO}$  varistors fast-fired by using millimeter-wave sintering process. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(19): 4841–4847.
- [10] 吴 隽, 谢长生, 黄开金, 等(WU Jun, et al). 掺杂  $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$  压敏电阻的低温烧结. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(1): 239–243.
- [11] 万 帅, 吕文中(WAN Shuai, et al). 锌硼玻璃掺杂低压  $\text{ZnO}$  压敏电阻电性能及晶粒生长动力学研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(2): 151–156.
- [12] Tsai J K, Wu T B. Microstructure and nonohmic properties of binary  $\text{ZnO-V}_2\text{O}_5$  ceramics sintered at  $900^\circ\text{C}$ . *Mater. Lett.*, 1995, **26**(3): 199–203.
- [13] Han J, Martas P Q, Senos A M R. Grain growth in Mn-doped  $\text{ZnO}$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(16): 2753–2758.