

$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷致密化及脉冲电流耐受特性

卢振亚, 黄欢, 吴建青

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 实验研究了 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 和 MnO 掺杂对 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷材料微观结构和电性能的影响。研究表明, TiO_2 和 Co_3O_4 促进 SnO_2 陶瓷烧结致密化, 根据 XRD 图谱分析结果, Co_3O_4 与 SnO_2 反应形成了 Co_2SnO_4 晶相, TiO_2 则固溶于 SnO_2 晶相; Sb 元素的引入能够促进 SnO_2 晶粒的半导化; 复合添加 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 和 MnO 可以有效提高材料的电压非线性特性和脉冲电流冲击耐受能力。获得电性能接近实用化的 SnO_2 压敏陶瓷样品, 其压敏电压 $V_{1\text{mA}}$ 约为 350V/mm, 非线性系数 α 达到 50, 漏电流小于 5 μA , 并且在 8/20 μs 脉冲电流冲击试验中, $\phi 14\text{mm}$ 的样品能够经受 2kA 的脉冲峰值电流。

关键词: SnO_2 压敏电阻; 致密化; 耐电流冲击特性

中图分类号: TN304

文献标识码: A

Densification and Surge Current Performance of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Based Varistor Ceramics

LU Zhen-Ya, HUANG Huan, WU Jian-Qing

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Influence of TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 and MnO dopings on the microstructure and electrical properties of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ based varistor ceramic materials was investigated. It is found that TiO_2 and Co_3O_4 are effective dopants for improving densification of SnO_2 ceramics. According to XRD analysis, Co_2SnO_4 crystal phase are formed by the reaction between Co_3O_4 and SnO_2 , and TiO_2 is dissolved into the SnO_2 phase. Doping of Sb_2O_3 can improve the semiconducting processes of SnO_2 grains. Co-doping Cr_2O_3 , Ni_2O_3 and MnO is efficient to improve the nonlinear property and surge current withstanding performance of the materials. The samples with a diameter of 14mm have a nonlinear coefficient (α) of about 50, a breakdown electric field of about 350V/mm and a leakage current of less than 5 μA , and the withstanding surge peak current of 8/20 μs waveshape is about 2kA, which meet practical requirement.

Key words: SnO_2 varistor; densification; withstanding surge current test

自 Matsuoka 等^[1]首次报道以来, ZnO 压敏电阻材料就以其优异的非线性电流电压特性受到人们的广泛研究和关注。近三十年来, 以 ZnO 压敏陶瓷材料制作的非线性电阻元器件已经广泛应用于电力系统和电子电路中, 作为抑制瞬态大电压和吸收浪涌电流的保护元件。上世纪 70 年代至 90 年代, 大量文献报道了 ZnO 压敏陶瓷材料的非线性产生机理^[1-4], 在理论研究和工程应用的推动下, ZnO 压敏材料获得了突飞猛进的发展。但是近几年 ZnO 压敏陶瓷材料的理论研究没有取得实质性进展, 而各生产厂家的 ZnO 避雷器阀片或压敏电阻产品电性能也似乎接近极限, 难有大的突破。新的文献报道多为工艺改进方面的研究, 例如采用纳米原材料、化学法制作粉料

等。因此, 探索研究其他组成的氧化物压敏陶瓷材料具有重要的实际意义。

1995 年, Pianaro 等^[5]报道了具有显著非线性特性的 SnO_2 基压敏陶瓷材料研究结果, 此后陆续见有许多关于 SnO_2 基压敏陶瓷材料的导电机理、晶界势垒等方面的研究报道^[6-9]。山东大学王矜奉等研究了 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ 系^[10], $\text{SnO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 系^[11] 及 Nd_2O_3 、 BaCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等掺杂的 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ 系压敏陶瓷材料^[12-15], 分别获得了非线性系数 α 为 9.9 至 19.6 的实验样品。已有的 SnO_2 基压敏陶瓷材料研究报道仅研究了材料的小电流特性, 最大测试电流为 10mA。而现有的 ZnO 压敏电阻材料之所以能获得广泛应用是由于其具有吸

收大电流脉冲以保护相应电路系统的能力,小电流区具有非线性特性不一定有实用价值.

本工作研究了 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 和 MnO 掺杂对 SnO_2 压敏电阻微观结构和电性能的影响.

1 实验过程

1.1 样品制备

将分析纯的 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 和 MnCO_3 (以 MnCO_3 形式引入 MnO) 原料按比例混合. 表 1 列出了各组实验样品的化学组成. 采用 ZrO_2 球, 尼龙罐, 将粉料加纯水在行星磨中湿磨 2h, 转速为 250r/min. 制得的料浆在 150°C 下烘干, 加入适量聚乙烯醇水溶液进行造粒. 以 150MPa 的压力将粉料压制成型. 在 1320°C 下密闭烧结 2h, 烧结后的样品尺寸为 $\phi 14.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$. 在样品两面涂覆电极银浆, 于 600°C 烧渗银电极. 用于 $8/20\mu\text{s}$ 脉冲电流试验的样品还需要焊接引线, 并用粉末环氧树脂封装.

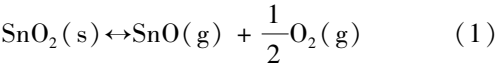
1.2 样品的测试与表征

用 MY-4C 型压敏电阻测试仪测量样品在 1mA、0.1mA 下的电压, 非线性系数由 $\alpha = 1/\lg(V_{1\text{mA}}/V_{0.1\text{mA}})$ 计算得出. 在 $0.75V_{1\text{mA}}$ 下测得样品的漏电流 I_L . 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的表面形貌和晶粒大小. 将烧结样品粉碎后进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 采用 Crystallographica Search-Match 软件技术对获得的图谱数据进行分析, 确定各样品晶相组成及其随添加物的变化情况. 对于非线性特性较好的样品, 对其施加 $8/20\mu\text{s}$ 脉冲电流波, 以测试样品的冲击电流耐受特性, 试验时同时记录回路放电电流波形和样品两端的电压波形, 以分析样品的限压特性.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 和 Co_2O_3 掺杂对样品微观结构和相成分的影响

SnO_2 在高温时容易分解、挥发^[5], 反应式见式 (1), 因此纯的 SnO_2 很难烧结成致密陶瓷.



样品 S1 虽然添加有 Sb_2O_3 和 Cr_2O_3 , 但还是无法烧结, 高温烧结后样品失重严重, 块体疏松.

表 1 各组试样化学组成 (mol%)
Table 1 Sample composition (mol%)

Sample	SnO_2	Sb_2O_3	TiO_2	Co_3O_4	Cr_2O_3	Ni_2O_3	MnCO_3
S1	99.80	0.1	—	—	0.1	—	—
S2	98.80	0.1	1.0	—	0.1	—	—
S3	98.30	0.1	1.0	0.5	0.1	—	—
S4	97.80	0.1	1.0	0.5	0.1	0.5	—
S5	97.74	0.1	1.0	0.5	0.1	0.5	0.06

图 1 为样品 S2 和样品 S3 烧结体断面的扫描电镜照片. 为了使微观形貌清晰, 样品断开后经过 1220°C 处理 10min. 从图中看到, 样品 S3 要比样品 S2 致密, 在 Co_3O_4 的作用下, SnO_2 晶粒的平均粒径从大约 $4\mu\text{m}$ 增大到大约 $8\mu\text{m}$.

图 2 是样品 S2 和 S3 烧结陶瓷片粉碎后的 X 射线衍射图谱. 从图中可看出, 添加 TiO_2 - Sb_2O_3 - Cr_2O_3 的样品 S2 的 XRD 图谱中除了 SnO_2 晶相外, 未见到其它晶相衍射峰, 而样品 S3 的图谱中可清楚分辨出不属于 SnO_2 的几个衍射峰, 借助软件工具 Crystallographica Search-Match, 发现这些衍射峰属于 Co_2SnO_4 相, 因此认为大部分 Co_3O_4 与 SnO_2 反应形成了 Co_2SnO_4 晶相, 这与 Pianaro 等^[5] 和王矜奉等^[12] 的研究结果不同, 他们都认为所得 SnO_2 压敏陶瓷材料为单一晶相结构.

在样品 S2 和样品 S3 中, Cr_2O_3 添加量很少, 即使由此形成新相也难以在 XRD 图谱中观察到. 但是 TiO_2 的添加量达到 1.0mol%, 如果有新相产生, 应可以分辨出来. 因此推测 TiO_2 与 SnO_2 形成了固溶体. 为了证实, 在样品 S2 的基础上增加 TiO_2 的添加量到 3.0mol%, 获得的 XRD 图谱也同样未发现新的衍射峰. 正是由于 TiO_2 与 SnO_2 固溶, 使 SnO_2 烧结温度降低, 因此添加 1.0mol% TiO_2 的样品 S2 能够获得 92.5% 的相对密度 (表 2).

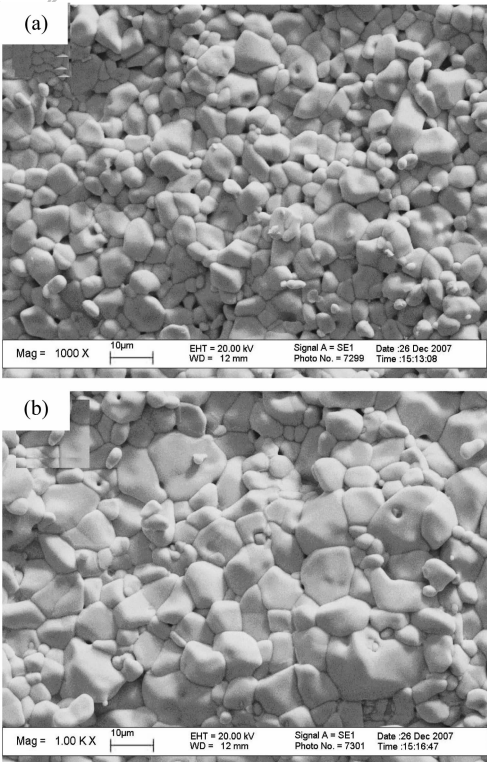


图 1 SnO_2 压敏陶瓷断面 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of the fracture surface
(a) Sample 2 without adding Co_3O_4 ; (b) Sample 3 with adding 0.5mol% Co_3O_4

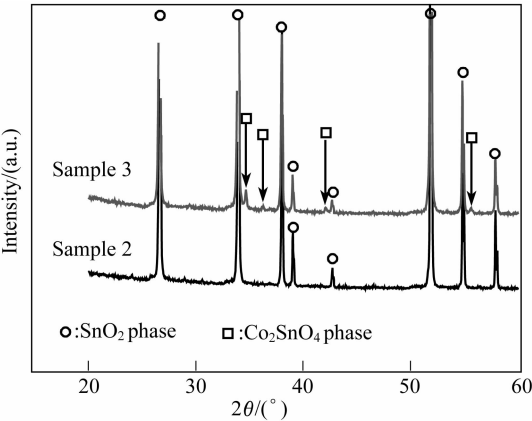


图2 样品 S2 和 S3 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of sample 2 and sample 3

表 2 各组样品烧结后的密度

Table 2 Densities of the sintered samples

Sample	Density/(g · cm ⁻³)	Relative density/%
S1	—	—
S2	6.43	92.5
S3	6.73	96.8
S4	6.72	96.7
S5	6.75	97.1

表 2 列出各烧结样品的体积密度,其中相对密度是按纯 SnO₂ 的理论密度 6.95g/cm³ 计算得出(实际上由于成分差异,各样品的理论密度与纯 SnO₂ 的理论密度会有微小差别).样品 S2 在样品 S1 基础上掺加了 1.0mol% 的 TiO₂,其烧结性能明显改善,获得的样品密度达到 6.43g/cm³.

样品 S3 在 S2 的基础上再添加了 0.5mol% 的 Co₃O₄,材料密度进一步得到提高.添加 Co₃O₄ 能促进 SnO₂ 烧结,使其致密化,文献[5]认为这是由于 Co₃O₄ 与 SnO₂ 反应形成了固溶体,反应过程中形成了大量的氧空位,从而促进扩散传质,加快烧结过程.

但是这种解释与电性能测试结果不相符.如果 +2 价或 +3 价的 Co 离子溶入 SnO₂ 晶粒内部,会破坏材料的 n 型导电性,即使添加少量 +5 价的 Nb 或 Sb 作为施主杂质离子,其作用也会被大量低价的 Co 离子抵消,而样品具有电压非线性特性的一个最基本条件,是主晶相 SnO₂ 晶粒内部必须半导化.文献[5]和本工作研究结果都表明同时添加 Co₃O₄ 和施主元素 Nb 或 Sb 能使 SnO₂ 晶粒半导化,基本证据是材料的表观介电系数比 SnO₂ 晶体材料的介电系数大得多,这是因为样品材料主晶相晶粒内部高度半导化,其表面形成了绝缘薄层,材料介电系数以几个数量级的幅度增大,其机理与晶界层半导体电容器材料类似.

综上所述,可以认为,添加 Co₃O₄ 的结果使一部分 Co 元素进入 SnO₂ 晶粒表层,晶粒界面的 Co 离子形成了受主表面态,而再深入一些的 Co 离子处于晶界势垒耗尽层中,补偿了部分施主杂质的作用,大部

分添加的 Co₃O₄ 与 SnO₂ 反应形成了 Co₂SnO₄ 晶相.而 Co₃O₄ 与 SnO₂ 在 SnO₂ 颗粒表面反应促进了烧结过程中的固相传质,从而使材料致密化.

2.2 小电流特性

样品 S1 难以烧结,没有对其进行电性能测试,样品 S2 致密度不够高,电性能测试时数据不稳定,不能获得确定的电压电流关系曲线.

表 3 给出了样品 S3 至样品 S5 的小电流区域电压非线性特性测试结果.测试时发现 V_{1mA} 随施加测试电流时间发生变化,当接上试验样品后,仪表 V_{1mA} 测试显示数值随时间下降,表 3 所列 S3 ~ S5 样品的测试数据 V_{1mA} 是仪表显示稳定后的读数.样品 S3 ~ S5 的 V_{1mA} 显示值都能在 3min 达到稳定,测试过程中 V_{1mA} 显示值下降了 2% ~ 3%.

实验发现,上述现象与材料的组成有关,添加有 Ni 和 Mn 元素的样品 V_{1mA} 测试显示值较稳定.

另一方面,V_{1mA} 测试显示值稳定性还与样品压敏电压梯度有关,实验发现初测瞬间压敏电压梯度超过 500V/mm 的样品一般测试显示值都不稳定,梯度越高越不稳定.考虑到这种不稳定的因素可能与电功率发热有关,实验采取了各种散热措施(例如将圆片样品压在厚铜板之间进行测试),但是对于压敏电压梯度太高的样品,V_{1mA} 测试显示值仍然不能稳定,而 S3 ~ S5 样品,即使不采取任何冷却措施,V_{1mA} 测试显示值总能在 2 ~ 3min 内达到稳定值.此外,对于 V_{1mA} 测试显示值能达到稳定值的样品,测试过后放置半小时重测,结果一样,即显示值按同样规律下降约 2% ~ 3%,然后稳定在基本相同的电压值.

这种测试显示值不稳定的现象或电压电流特性漂移现象应与 SnO₂ 晶界势垒在电负荷下的变化有关.氧化物压敏材料内部各个晶界缺陷分布和物理化学性质不可能完全相同,如果有些晶界未能形成高非线性特性,电子缺陷处于亚稳状态,或者类似文献[16]所分析的欧姆晶界或非活动晶界,当对材料施加电信号时,这类晶界处的亚稳状态电子缺陷发生较缓慢位移,造成表观电压电流特性的漂移现象,当外加电信号撤去以后,已经移动的电子缺陷又缓慢恢复到原来的亚稳状态.实际上这种现象在氧化锌压敏电阻材料中也同样可观察到,只是由于经过多年的材料组成和制作工艺的不断改进,使得材料中不稳定的晶界数量变得很少,从而使测试时电压电流特性漂移现象变得不很明显.

表 3 样品小电流参数测试结果

Table 3 Electrical test results of samples at low current area

Sample	V _{1mA} /(V · mm ⁻¹)	I _L /μA	Nonlinear coefficient, α
S3	395	3.0	48
S4	376	3.8	55
S5	355	4.5	52

2.3 8/20μs 脉冲电流试验

压敏陶瓷材料之所以能够在电力电子线路中起到过压保护作用,是由于其具有吸收过压大电流脉冲的能力.通常以单位面积吸收特定波形脉冲峰值的大小来衡量材料或元件的脉冲电流承受能力.另一方面,材料单位体积的脉冲能量吸收能力,即吸能密度也是压敏陶瓷材料重要指标之一,由于样品在承受脉冲电流冲击所吸收能量为:

$$E = \int_0^T I(t)V(t) dt \tag{2}$$

材料的吸能密度不仅与所能承受的脉冲电流幅值有关,而且与单位厚度压敏电压值(压敏电压梯度)及冲击残压比有关.

表 4 列出了样品的冲击电流试验结果.为了比较,试验还同时测试了某厂生产的规格为 14D431 的 ZnO 压敏电阻产品,表 4 所列四组样品压敏陶瓷芯片直径都是大约 14mm,样品 S3、S4、S5 的厚度约 1.0mm,而对比样品 ZnO 压敏电阻的芯片厚度为 1.95mm.表 4 中所列耐受脉冲电流峰值是指该组样品中 80% 试品能承受的最大脉冲电流波峰值,当承受该峰值的 8/20μs 电流波冲击一次后,样品的压敏电压 V_{1mA} 变化率在 $\pm 10\%$ 以内.残压比是指当冲击电流波峰值为 500A 左右时,测得的电压波峰值与初测 V_{1mA} 电压值之比.残压比可表明材料在大电流区域的电压非线性特性.

添加有 Ni 和 Mn 元素的样品(S4、S5)耐受脉冲冲击能力较好,这可能是由于 Ni 和 Mn 进入了 SnO₂ 晶粒的表层,使得晶界耗尽层厚度增加.由于 Ni 的电负性与 Sn 相差不大,而 Ni²⁺离子与 Sn⁴⁺离子半径也很接近,如果有部分 Ni²⁺离子进入了 SnO₂ 晶粒的表层,由于离子价态的差异, Ni²⁺离子的进入补偿了一部分 Sb⁵⁺离子的施主掺杂作用,使得晶界势垒两边的耗尽层厚度增加,从而提高了晶界势垒抵抗电流脉冲冲击的能力.而 Mn 元素添加的情况类似,只是由于 Mn³⁺离子较小,其进入 SnO₂ 晶粒表层更易,添加量不能过多,否则,会由于过多补偿 Sb⁵⁺离子的施主掺杂作用而破坏小电流区非线性特性.实验试图采用微区分析设备(电子探针 EPMA-1600)证实上述分析,但由于添加量不多,仪器的分辨率不够,未能获得直观的晶界微区成分分析结果.

表 4 样品冲击电流(8/20μs)测试结果

Table 4 Surge current test results (8/20μs) of samples

Sample	Residual voltage ratio $V_p/V_{1mA} (I_{peak} = 500A)$	Withstanding peak current/A
S3	3.25	600
S4	2.65	1200
S5	2.73	2000
ZnO varistor (14D431)	1.69	6500

从表 4 所列结果看出,实验获得的样品(S4、S5)已具有相当大的雷电脉冲电流承受能力,虽然单位面积脉冲电流的承受能力与对比测试的 ZnO 样品还存在较大差距,但由于其压敏电压梯度(见表 3)比对比样约 220V/mm 的压敏电压梯度大得多,并且由于所获样品的冲击残压比较大,因此,综合这几方面因素,采用公式(2)计算,实际上所获 SnO₂ 样品的吸能密度与对比样品相当.

电压保护器件的冲击残压比直接关系到保护水平,残压比越低,保护效果越好,被保护线路越安全,因此本工作所获脉冲承受能力较好的材料还需要设法降低残压比.

3 结论

在 SnO₂ 中适量添加 Sb₂O₃、TiO₂、Co₃O₄、Cr₂O₃、Ni₂O₃和 MnO,可获得烧结致密度大于 95% 的压敏陶瓷,其电压非线性系数 α 可达 50 以上,压敏电压梯度为 350~400V/mm.

TiO₂ 和 Co₃O₄ 可以有效促进 SnO₂ 致密化烧结,其中 TiO₂ 溶入 SnO₂ 形成固溶体,而添加的 Co 元素只有部分进入 SnO₂ 晶粒表层,大部分在烧结后以 Co₂SnO₄ 的形式存在.

材料中添加 Ni 和 Mn,可使晶界势垒两边的耗尽层厚度增加,提高了晶界势垒抵抗电流脉冲冲击的能力.

参考文献:

[1] Matsuoka M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, **10**(6): 736-746.
[2] Gupta T K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(7): 1817-1840.
[3] Mahan G D, Levinson L M, Philipp H R. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **33**(9): 830-832.
[4] Bartkowiak M, Mahan G D, Modine F A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(1): 273-281.
[5] Pianaro S A, Bueno P R, Longo E, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**(10): 692-694.
[6] Bueno P R, Pianaro S A, Pereira E C, et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(7): 3700-3705.
[7] Bueno P R, Cassia-Santos M R, Leite E R, et al. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(11): 6545-6548.
[8] Bueno P R, Leite E R, Oliveira M M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(1): 48-50.
[9] Vasconcelos J S, Vasconcelos N S L S, Orlandi M O, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(15): 152102-1-3.
[10] 李长鹏,王矜奉,陈洪存,等.压电与声光,2001, **23**(4): 309-312.
[11] 李长鹏,王矜奉,陈洪存,等.压电与声光,2001, **23**(5): 362-365.
[12] 亓鹏,王矜奉,陈洪存,等.电子元件与材料,2002, **21**(11): 1-6.
[13] 王春明,王矜奉,陈洪存,等.压电与声光,2004, **26**(2): 139-145.
[14] 王矜奉,陈洪存,王文新,等.电子元件与材料,2003, **22**(4): 8-10.
[15] 明保全,王矜奉,陈洪存,等.电子元件与材料,2004, **23**(6): 20-27.
[16] Bartkowiak M, Mahan G D, Modine F A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(1): 273-281.