

# 掺杂水平对 ZnO 基变阻器电学性能的影响<sup>\*</sup>

符秀丽<sup>1)†</sup> 唐为华<sup>2)</sup> 彭志坚<sup>3)</sup>

1) 北京邮电大学理学院, 北京 100876)

2) 浙江理工大学光电材料与器件中心, 杭州 310018)

3) 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

(2007 年 11 月 27 日收到, 2008 年 4 月 28 日收到修改稿)

根据相图规则设计、制备了三个系列不同 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂水平的 ZnO 基复合变阻器材料, 研究了掺杂对氧化锌复合陶瓷电学性能的影响. 研究发现, 当 Sb 元素掺杂水平较低时, 随着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加, 所得氧化锌基变阻器材料漏电流的变化也很小, 非线性系数(非线性系数  $\alpha_L$  和击穿非线性系数  $\alpha_B$ ) 将减小, 而场强(场强  $E_L$  和击穿场强  $E_B$ ) 将增大; 但是, 当 Sb 元素掺杂量较高时, 随着更多 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺入, 漏电流急剧增大,  $\alpha_L$  和  $\alpha_B$  进一步减小, 而  $E_L$  和  $E_B$  将突然减小. 随着 Bi 元素掺杂水平的提高, 所得氧化锌基变阻器材料漏电流增大,  $\alpha_L$  和  $\alpha_B$  增大, 而  $E_L$  和  $E_B$  减小.

关键词: 氧化锌, 掺杂, 复合陶瓷变阻器, 电学性质

PACC: 7155F, 7280T, 8140R

## 1. 引言

ZnO 基变阻器材料是众所周知的多组分多晶陶瓷, 通过 ZnO 与少量添加剂如铋、锑、钴、锰、镍、铬、铝以及其他金属的氧化物共同烧结而成. 它们具有独特非线性电流-电压特性, 能以数个数量级的幅度调节不需要的瞬间电压, 而且该过程是可逆的和快速的, 且不导致变阻器破坏; 因此, 它们作为涌流俘获器或者电子器件保护器在电力、通讯、汽车工业等中非常有用<sup>[1-5]</sup>.

到目前为止, 人们投入了相当大的努力<sup>[6-22]</sup>来理解变阻器材料的导电机理、开发更多的添加剂和建立这些多晶陶瓷材料微观与导电机理之间的关系. 多种重要参数制约着变阻器电流-电压特性, 它们在涌流保护器的设计与操作中起着各种不同的作用. 最令人青睐的器件必须具有高的非线性系数、可接受程度的非线性电流、低的漏电流、长的变阻器寿命以及高的能量吸收能力. 但是, 对一个具有各种掺杂水平的多组分 ZnO 基变阻器来说, 很多因素仍然是未知的, 对于给定用途, 各种参数的优化指标也各不相同, 需要做一定的取舍.

本文系统地探索不同掺杂水平下 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 ZnO 基变阻器材料的微观结构和电学性能的影响以及它们之间的关系.

## 2. 实 验

### 2.1. DC 测试样品制备

不同 Bi 和 Sb 掺杂水平的复合 ZnO 基变阻器用传统的陶瓷加工方法制备, 其中包括混料、搅拌磨、烘干、行星磨、复合粉料的筛分、等干压成型(素坯尺寸  $\Phi 20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ )、在半密闭式的氧化铝匣钵中无压烧结; 烧结制度为升温速率和降温速率均为  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , 最高温度  $1115^\circ\text{C}$  并保温 2 h, 烧结体尺寸约为  $\Phi 17 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$ . 详细情况另文发表<sup>[23]</sup>.

然后, 将烧结体陶瓷片上下表面分别用 P1200 型砂子打磨光滑并成平行面, 分别涂上银浆 (Auromal 38, AMI DODUCO GmbH), 并烧制成直径约 15.5 mm 的电极.

### 2.2. DC 测试

DC 电压在 10 s/point 间加载到样品上, 起始点

<sup>\*</sup> 北京邮电大学理学院新教师科研基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xiulifu@gmail.com

场强 10 V/mm. 下一点电压的增量通过上一点电压自动计算而成(可变电压增量).

电学参数从特定电流密度的数据点通过如下关系式计算得到 :

$$\log_{10}(j_{L,upperlimit}) = \log_{10}(j_L) + 0.5,$$

$$\log_{10}(j_{L,lowerlimit}) = \log_{10}(j_L) - 0.5.$$

### 2.3. 电学参数定义

漏电流  $i_{10V/mm}$ (电场强度为 10 V/mm 时的电流值); 电场强度  $E_L$ (电流密度为  $1 \mu A/cm^2$  时的电场强度); 非线性系数  $\alpha_L$ (电流密度为  $1 \mu A/cm^2$  时的非线性系数); 击穿场强  $E_B$ (电流密度为  $0.13 mA/cm^2$  时的电场强度); 击穿非线性系数  $\alpha_B$ (电流密度为  $0.13 mA/cm^2$  时的非线性系数). 其中, 非线性系数可以根据以下公式进行计算 :

$$i = E^\alpha \text{ 或 } \alpha = \frac{\partial \log_{10}(i)}{\partial \log_{10}(E)}.$$

### 2.4. 其他测试

样品的微观结构用扫描电子显微镜观察( SEM ; Model LEO 1530 , Elektronenmikroskopie GmbH , Oberkochen , Germany ), 包括样品抛光面和新鲜断口样品 ; 为了制备抛光样品 , 首先将小试样用聚丙烯酸树脂镶样 , 然后用 SiC 砂子和金刚石研磨液抛光至  $1 \mu m$ . 材料相组成用 X 射线衍射( XRD )确定. 样品密度用阿基米德排水方法 , 采用 ISO18754 国际标准测量.

## 3. 结果与讨论

为了评估 Sb 和 Bi 等主要掺杂试剂的掺杂水平对 ZnO 基变阻器材料电学性能的影响 , 在 ZnO( 包括除  $Sb_2O_3$  和  $Bi_2O_3$  以外的其他微量金属氧化物 )- $Sb_2O_3$ - $Bi_2O_3$  三元体系相图中 , 分别保持三者之一含量不变的情况下 , 通过改变其余两者的相对含量来研究它们各自对材料性能的影响 , 在本文中 , 在分别保持 Bi 2 at% , Sb 3 at% 和 Zn 95 at% 下 , 研究了掺杂试剂掺杂水平对材料电学性能的影响.

### 3.1. 不同铟元素掺杂水平下的电学性能

图 1—3 表示在 Bi 原子百分含量保持恒定时 ZnO 基变阻器的电学性能随 Sb 元素掺杂水平不同而发生变化的情况.

从图 1 可见 , 当 Sb 元素掺杂量从 2 at% 增加到 5 at% 时 , 变阻器漏电流在  $1.2 \times 10^{-9} mA/cm^2$  上下波动 , 变化很小 ; 但是当 Sb 元素掺杂量继续增加 0.5 at% , 漏电流急剧增加 , 几乎成倍增大.

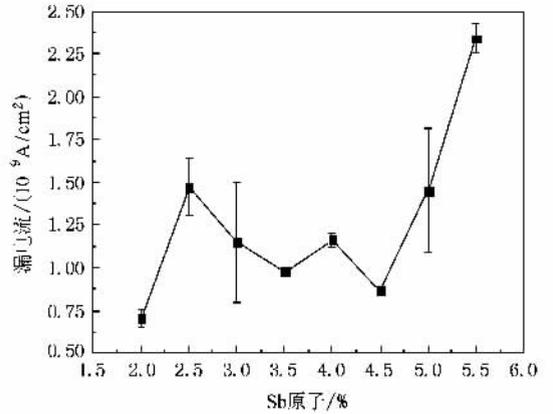


图 1 ZnO 基变阻器漏电流与 Sb 元素掺杂水平之间的关系

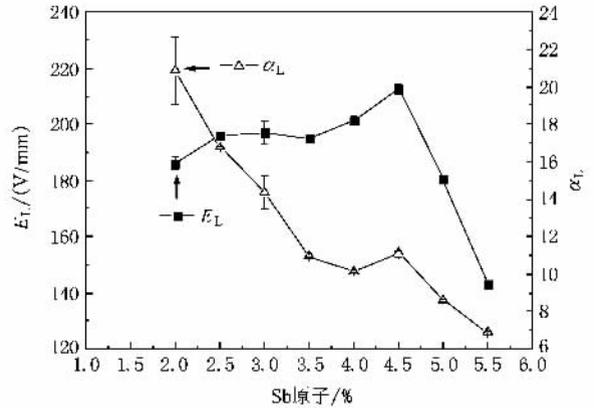


图 2 场强和非线性系数与 Sb 元素掺杂水平之间的关系

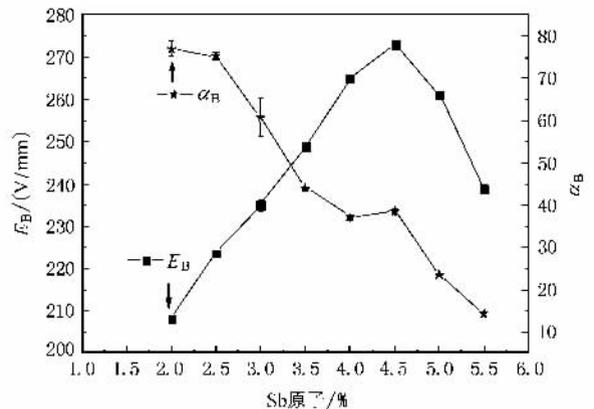


图 3 击穿场强和击穿非线性系数与 Sb 元素掺杂水平之间的关系

非线性系数 ( $\alpha_L$  和  $\alpha_B$ ) 随着  $Sb_2O_3$  掺杂量增加逐渐减小 , 如图 2 和图 3 ; 当 Sb 元素掺杂量从 2 at%

增加到 5.5 at% 时,  $\alpha_L$  从 22 减小到 7,  $\alpha_B$  从 88 减小到 15 到。

从图 2 和图 3 还可知, 随着  $Sb_2O_3$  掺杂量的增加, 场强 ( $E_L$ ) 和击穿场强 ( $E_B$ ) 具有相同的变化趋势。当  $Sb_2O_3$  掺杂量较少时, 随着  $Sb_2O_3$  掺杂量增加,  $E_L$  略有增加, 从 185 V/mm 增大到 215 V/mm,  $E_B$  迅速增大, 从 205 V/mm 增大到 275 V/mm; 但是当  $Sb_2O_3$  掺杂量相对较大时, 更多的  $Sb_2O_3$  掺杂会导致  $E_L$  和  $E_B$  明显减小。有趣的是,  $E_L$  比  $E_B$  减小更快。在本工作中, 如果 Bi 元素掺杂量保持为 2 at%, 当 Sb 元素最高掺杂量为 4.5 at% 时,  $E_L$  和  $E_B$  达到峰值。

ZnO 基变阻器的非线性特性是一个晶界现象, 在晶界处, 主要载流子(电子)的势垒(最可能是肖特基势垒)存在于邻近晶粒的耗尽层中<sup>[14,11]</sup>。当变阻器中的掺杂水平发生变化时, 势垒的特性也会变化。对于氧化锌变阻器的电学特性发生图 1—3 所示变

化的原因, 主要受材料的密度、均匀性、晶粒大小、孔隙率以及耗尽层中的缺陷化学等参数决定<sup>[24—26]</sup>。

掺杂元素要么溶解在氧化锌中, 要么形成第二相。在 ZnO 复合变阻器材料中有四个基本化合物成分: ZnO、尖晶石相 ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ )、焦绿石相 ( $Zn_2Sb_3Bi_3O_{14}$ ) 和富铋相<sup>[2, 23—31]</sup>, 参见图 4 和图 5。典型氧化锌变阻器陶瓷材料的微观结构包括黑色的孔隙、灰黑色氧化锌相、轻灰色的尖晶石相以及白色的含铋相。

由于氧化锌中铋杂质以及  $\alpha$ - $Bi_2O_3$  中的锌杂质、铋空位的生成能高, 在 ZnO 半导体材料中这些缺陷的平衡浓度会较低, 而在晶界中铋杂质和铋杂质的生成能很低, 因此这些杂质在变阻器制备工艺的液相烧结步骤中将不会分离出来进入 ZnO 晶粒中, 而是留在最后变阻器材料中的晶界中。这就是为什么各种  $Bi_2O_3$  相、尖晶石相和焦绿石相以第二相形式存在于变阻器材料的晶界区域或者以游离态原子形

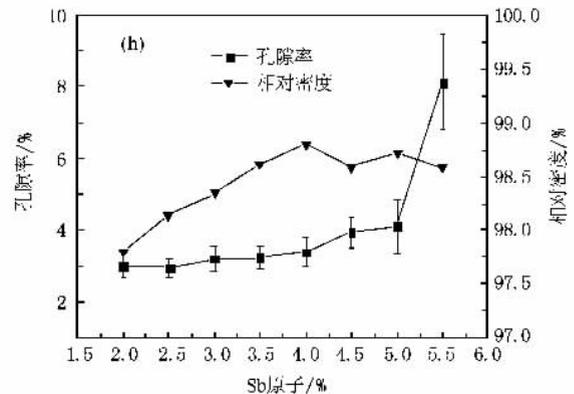
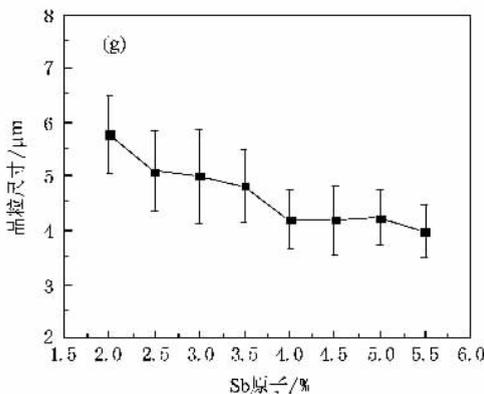
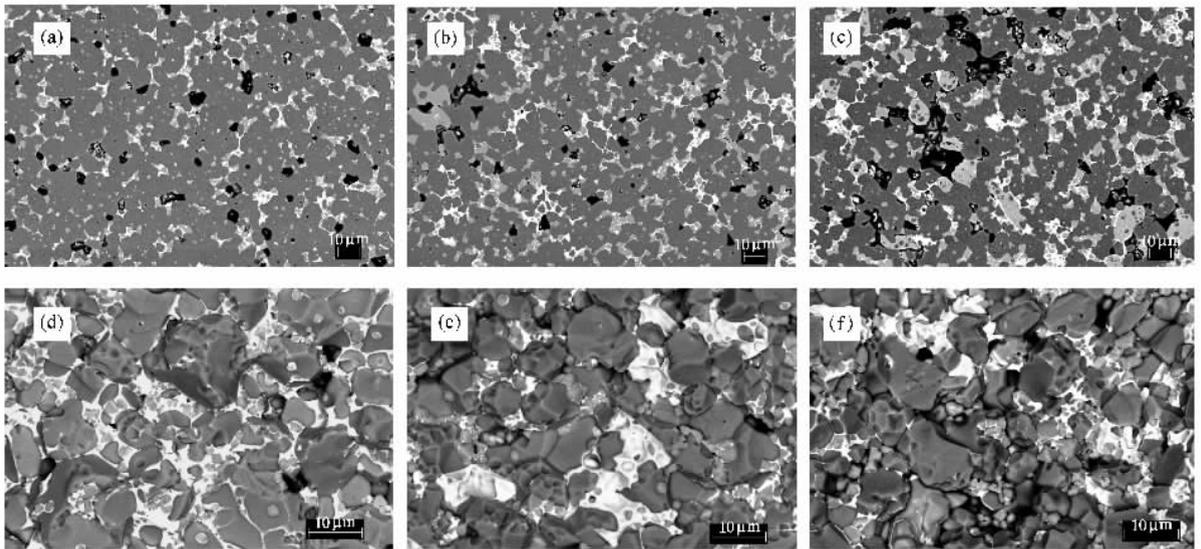


图 4 不同 Sb 掺杂水平下典型样品的微观结构照片及分析结果

式存在于氧化锌晶粒界面处的原因<sup>[23]</sup>。

文献 27—31 进一步表明,氧化锌变阻器材料的微观结构可以被描述为 ZnO 晶粒和沿着多个 ZnO 晶体节点的连续网状富 Bi 相组成。富 Bi 相骨架提供了额外的电流通路,这一点对  $I-V$  特性中的预击穿区域十分重要。该骨架的导电性强烈依赖于其内部微观结构。

当铋的原子百分比保持不变,而锑的原子百分比增加时,根据前述分析,材料中富铋相的构架将变化不大,而更多的绝缘的第二相存在于晶界处<sup>[23]</sup>,见图 4 和图 5。

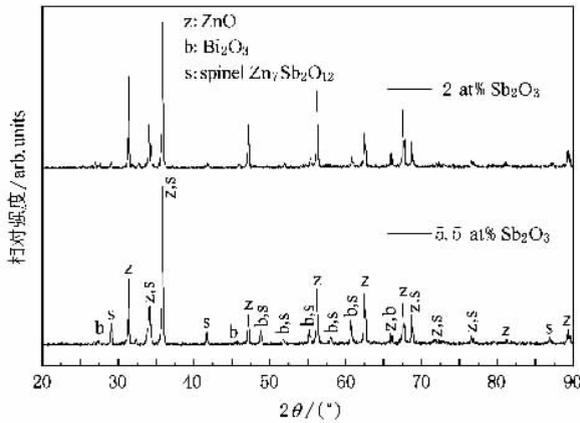


图 5 不同 Sb 掺杂水平下典型样品 XRD 衍射谱

另外,当样品中 Sb 含量较小时,随着  $Sb_2O_3$  添加量的增加,由于氧化锌晶粒减小,所得样品将更加致密和均匀,空隙率几乎没有什么变化(见图 4)。然而,当所添加  $Sb_2O_3$  量太多时,由于样品空隙率更高,所得样品密度将减小,相应地样品更不均匀(同见图 4(a)–(c)(h))。

一般来说,受主掺杂将导致漏电流减小,而施主掺杂使漏电流增大<sup>[1]</sup>。对于 ZnO 半导体来说,在较低的杂质浓度下, $Bi^{3+}$  和  $Sb^{3+}$  均为施主。当样品中 Sb 元素浓度相对较小时,随着 Sb 元素掺杂水平的提高,材料中更多的绝缘的第二相出现在晶界,但是富 Bi 相网络结构变化很小。结果是,对于致密而均匀的样品,漏电流将变化很小甚至可能减小,因为材料中  $Bi^{3+}$  的位置被  $Sb^{3+}$  取代,且  $Sb^{3+}$  的施主效应比  $Bi^{3+}$  弱。但是,当  $Sb_2O_3$  掺杂量太多(高杂质浓度)时,在更不致密、更不均匀和多孔的样品中由于更高的空隙率将形成一些电流“热点”,从而导致更高的漏电流<sup>[1]</sup>。这种效应对于变阻器来说是非常有害的,因为在器件横截面上的非均匀温度分布将导致点到

点之间的电流密度波动,结果导致电流在更低电阻区以更大的流量通过,形成高温区(热点),从而导致器件的更易失效。

在 ZnO 晶界处附近的势垒对 ZnO 变阻器材料的非线性特征负责;非线性的程度由 ZnO 晶界和晶体之间微分电阻决定。当更多的  $Sb_2O_3$  掺入陶瓷基质中时,材料中晶界中将形成更多的第二相,ZnO 晶粒尺寸将减小(见图 4(d)–(g))。一方面,所形成的第二相越多,晶界电阻越大,尽管其电阻的大小比同等掺杂水平下 Bi 掺杂变阻器材料的小(参见 3.2 节和图 6)。另一方面,晶粒的增大导致晶体的电阻增大。从积极的一面看,在 ZnO 晶(半导体)中将有更多的掺杂元素溶解,尽管它们的数量可能很小,因为  $Sb^{3+}$  离子的施主效应,将导致晶体电阻减小,尽管  $Sb^{3+}$  离子的施主效应实际上比  $Bi^{3+}$  的弱。所有这些因素相结合,将得到更低非线性系数的变阻器(包括  $\alpha_L$  和  $\alpha_B$ )。

每个 ZnO 节的场强与局部晶间微观结构相关。研究发现,在 ZnO/ZnO 晶界间含有一富 Bi 相非晶薄膜层的变阻器的势垒比晶界间不含第二相但仍有 Bi 原子溶入其中的变阻器的势垒具有更高的击穿电压<sup>[32–34]</sup>。而且,随着 ZnO 晶粒尺寸的减小,材料中单位体积或者长度中势垒增多;因此,当 Sb 元素含量较小的样品,随着  $Sb_2O_3$  掺杂量增大,那些致密、均匀的样品具有更高的场强是合理的,因为前述两个因素对场强的增大都是积极因素。但是,正如前所述,对于那些更不致密、更不均匀和多孔的变阻器(具有更高的杂质浓度),当  $Sb_2O_3$  掺杂量太大时,材料中的“热点”将导致场强减小。

### 3.2. 不同铋元素掺杂水平下的电学性能

图 6—8 表示在 Sb 元素掺杂水平不变情况下所得 ZnO 基变阻器电学性能随 Bi 元素掺杂水平的变化情况。

从图中可见,随所添加  $Bi_2O_3$  量的增加,漏电流逐渐增大到  $8.6 \times 10^{-10}$  mA/cm<sup>2</sup>。非线性系数( $\alpha_L$  和  $\alpha_B$ )随所添加  $Bi_2O_3$  量的增加而增大;当 Bi 元素的含量从 0.5 at% 增大到 3.5 at% 时, $\alpha_L$  从 10 增大到 22,而  $\alpha_B$  从 40 增大到 80。而场强( $E_L$ )和击穿场强( $E_B$ )随着所添加  $Bi_2O_3$  量的增加而减小;当 Bi 元素的含量从 0.5 at% 增大到 3.5 at% 时, $E_L$  从 250 V/mm 减小到 180 V/mm,而  $E_B$  从 320 V/mm 减小到 210 V/mm。

正如 3.1 节所述,当 Sb 元素含量保持恒定而 Bi

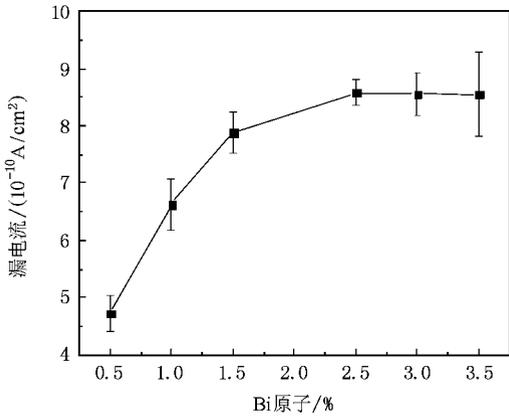


图6 ZnO基变阻器漏电流与Bi元素掺杂水平之间的关系

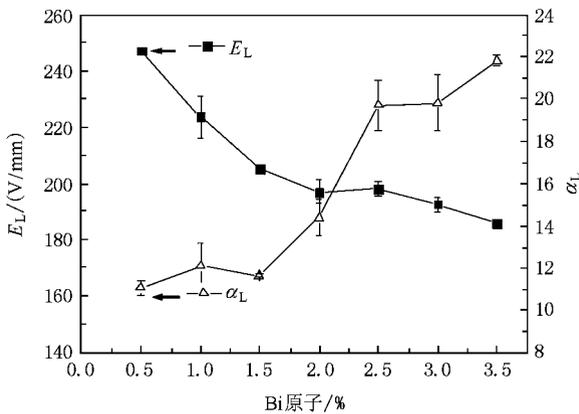


图7 ZnO基变阻器场强和非线性系数与Bi元素掺杂水平之间的关系

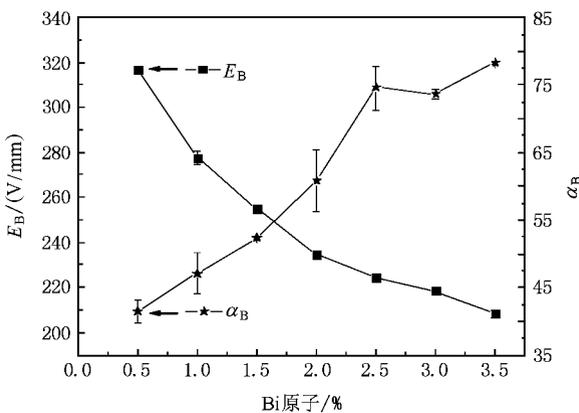


图8 ZnO基变阻器击穿场强和非线性系数与Bi元素掺杂水平之间的关系

元素含量增大时,其中会有更多的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相(晶体或者非晶体)分布在复合变阻器材料的晶界中,而在氧化锌晶粒中的平衡浓度将较低,因为Bi杂质在ZnO

中以及Zn杂质和Bi空位在 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相中的形成能很高.当材料中Bi元素的含量小时,随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量的逐渐增大,在变阻器材料中富Bi相网络结构随着更多的焦绿石相的形成而扩展(参见图9(a)~(d)和图10;焦绿石相也存在于晶界中,并与ZnO晶粒毗邻<sup>[23-29]</sup>,因为Sb和Bi杂质在晶界中较低的形成能.

而且,如图9所示,当Sb元素含量保持恒定而Bi元素含量增大时,氧化锌晶粒的尺寸增大、材料空隙率升高、密度减小.

所以,由于Sb和Bi杂质在低浓度下都在氧化锌中起着施主的作用,变阻器材料在 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量增大时随着富Bi相网络的扩展而漏电流下降.但是,在高杂质浓度时(如 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量太高时)将形成Bi-Bi $\sigma$ 键,这种现象可以在变阻器材料的晶界处发生.在 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 中的杂质(Bi空位和Zn杂质)会在 $\alpha$ 相的带隙中导致有趣的受主状态,从而稍稍使漏电流减小;但是更多非晶 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的形成(通常在晶界处)将使这种效应减弱.与此同时,由于更高空隙率导致的更多热点,漏电流将不可避免地增大.总的效应是,变阻器材料漏电流随着Bi元素掺杂水平的提高而增大.需要注意的是,尽管这样,在本系列中,变阻器材料的漏电流的数量级仍然比Sb杂质掺杂变阻器材料的漏电流低(参见图1和图6).

由于晶界电阻更低,与Sb杂质掺杂变阻器相比,因 $\text{Bi}^{3+}$ 比 $\text{Sb}^{3+}$ 更好的施主效应导致的更高晶体导电性以及更大晶粒尺寸,当Sb元素含量保持不便而Bi元素含量增大时,将获得具有更高非线性系数( $\alpha_L$ 和 $\alpha_B$ )的变阻器.

相似地,随着更多 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加入材料基质,更多ZnO/ZnO晶界被Bi原子隔离而无需第二相.这种势垒将具有较低的击穿电压.而随着ZnO晶粒尺寸的增大,相同体积材料中将具有较少的晶粒,也就是较少的势垒,因此所得变阻器材料的场强( $E_B$ 和 $E_L$ )将下降.而变阻器材料更高的空隙率将因所谓热点而会使场强更进一步降低.

### 3.3. 不同铋锑原子比掺杂水平下的电学性能

图11—13表示保持ZnO摩尔百分比为95%、改变掺杂试剂的铋锑原子比时所得ZnO基变阻器的电学性能.

从图11可见,随着掺杂试剂中Sb:Bi原子比增大,所得复合材料漏电流逐渐增大.

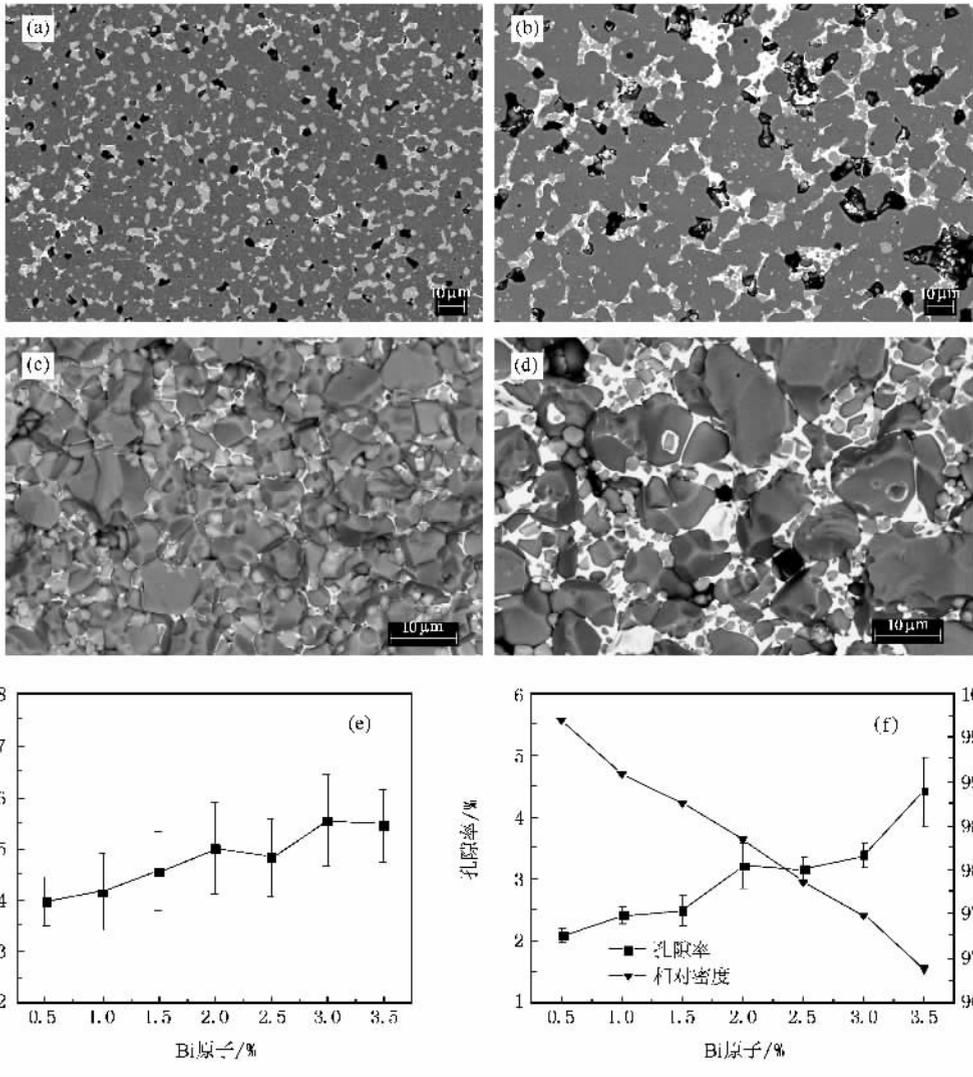


图 9 不同 Bi 掺杂水平下典型样品的微观结构照片及分析结果

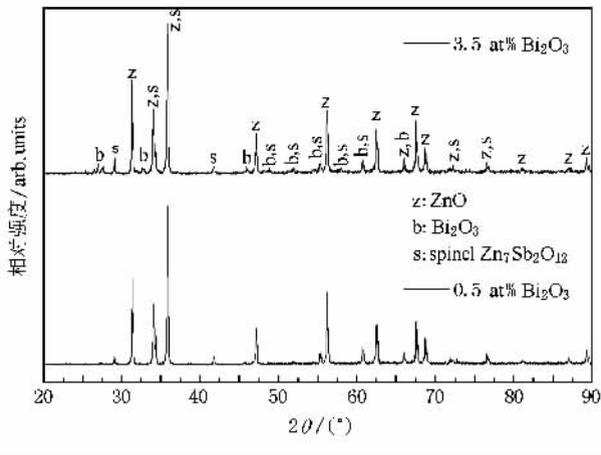


图 10 不同 Bi 掺杂水平下典型样品 XRD 衍射谱

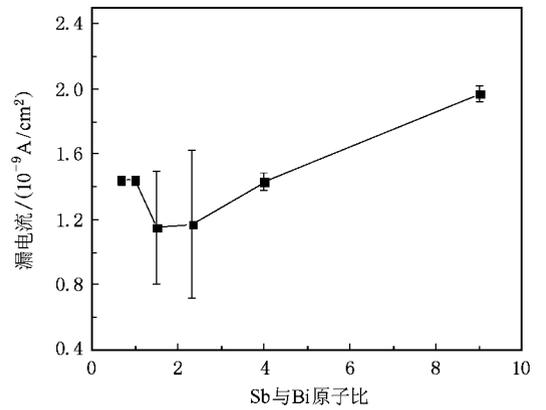


图 11 ZnO 基变阻器漏电流与掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比之间的关系

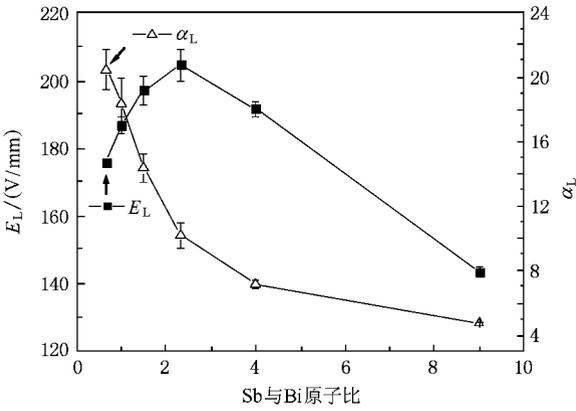


图 12 ZnO 基变阻器场强和非线性系数与掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比之间的关系

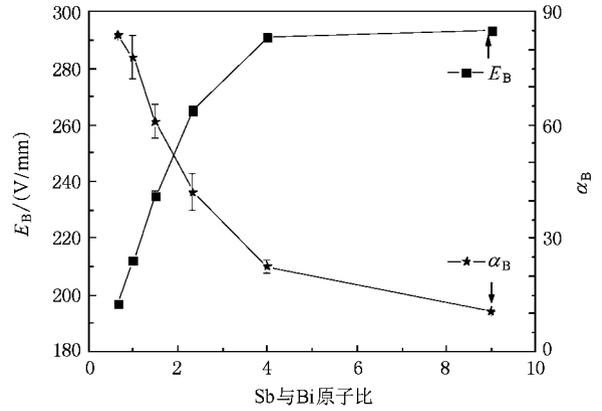


图 13 ZnO 基变阻器击穿场强和击穿非线性系数与掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比之间的关系

所得复合材料的非线性系数 ( $\alpha_L$  和  $\alpha_B$ ) 随着掺

杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大而减小(见图 12 和图

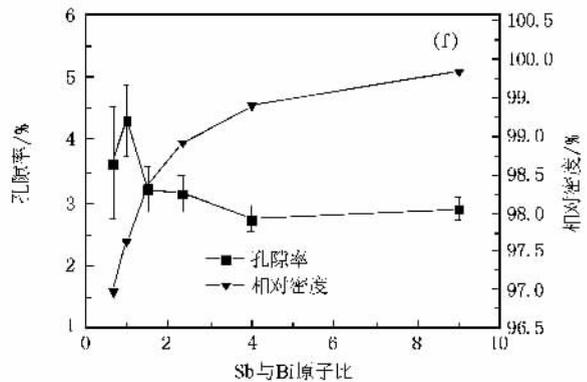
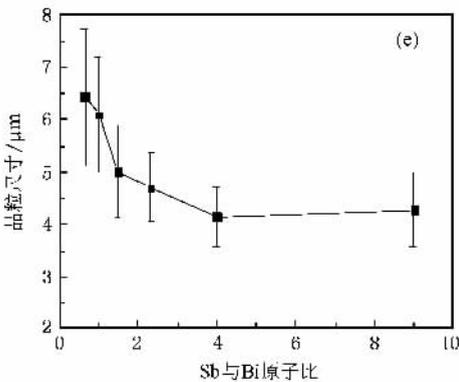
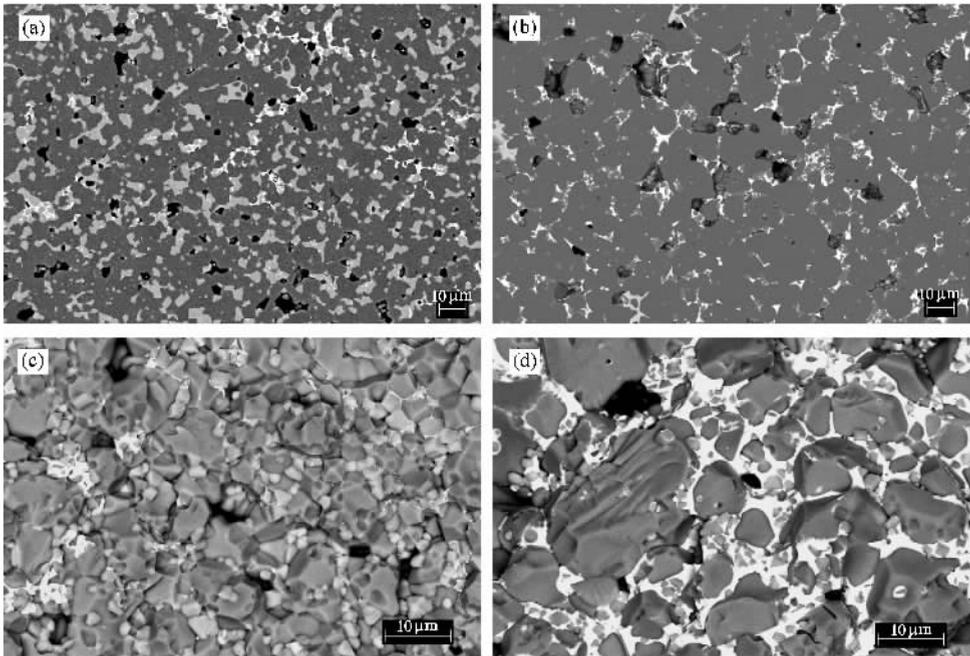


图 14 不同掺杂 Sb :Bi 原子比下典型样品的微观结构照片及分析结果

13). 当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比从 2:3 增大到 9:1 时,  $\alpha_L$  从 21 减小到 5,  $\alpha_B$  从 84 减小到 10.

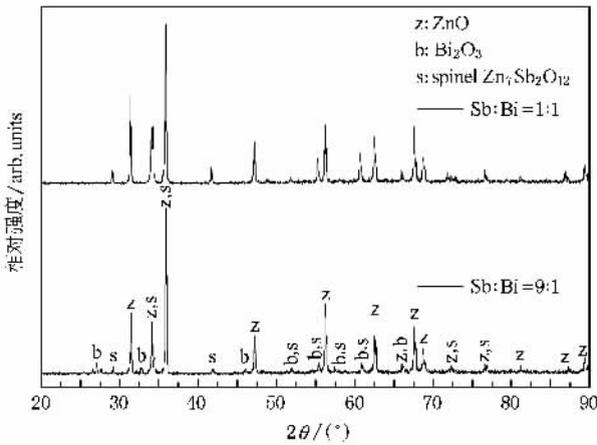


图 15 不同掺杂 Sb :Bi 原子比下典型样品 XRD 衍射谱

场强( $E_L$ )和击穿场强( $E_B$ )具有不同的变化模式. 当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比较小时, 随着 Sb :Bi 原子比增大,  $E_L$  逐渐增大; 但是当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比较大时, 随着 Sb :Bi 原子比增大,  $E_L$  反而逐渐减小;  $E_L$  在 Sb :Bi 原子比为 7:3 时最大, 约 205 V/mm. 而当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比从 2:3 增大到 9:1 时, 击穿场强( $E_B$ )一直逐渐增大到约 295 V/mm.

基于 3.1 和 3.2 节的讨论, 很容易理解为什么在氧化锌含量保持不变情况下改变掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比时所得 ZnO 基变阻器材料的电学性能所发生的上述变化.

随着掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大, 即是在陶瓷基质中掺入更多的 Sb 和更少的 Bi; 根据图 14 所示所得变阻器材料的微观结构的变化可知, 所得变阻器材料的 ZnO 晶粒尺寸更小、空隙率更低和密度更高.

因此, 在本系列中, 当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比在一定范围内相对较小时, 变阻器的漏电流(约

$(1.2-2.0) \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ) 随着掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大变化也很小. 但是, 当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比较大时, 所得材料漏电流随着掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大而增大, 因为所得材料的结构更加不致密, 热点更多.

从 3.1 和 3.2 节的讨论可以合理地推断, 随着掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大, 材料中 Sb 掺杂水平提高、Bi 掺杂水平降低, 所得材料的非线性系数( $\alpha_L$  和  $\alpha_B$ ) 将下降, 因为所得材料 ZnO 晶粒尺寸更小、晶界导电性增强(如图 11, 参见图 1 和图 6)以及更好施主替代了更弱的施主.

当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比在合理的范围内时, 所得变阻器材料的场强( $E_L$ )和击穿场强( $E_B$ ) 将随着掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比增大而增大, 因为材料中 ZnO/ZnO 晶界中会有更多第二相(参见图 15), ZnO 晶粒更小, 单位体积内的势垒更多. 但是, 和漏电流发生的现象类似, 当掺杂试剂中 Sb :Bi 原子比较大时, 掺杂试剂将使得变阻器材料更不致密, 由此导致的热点将使得变阻器的场强下降.

## 4. 结 论

制备了不同锑铋元素掺杂水平的 ZnO 基变阻器, 并测定了它们的电学性能, 得到如下结论:

1. 当锑元素掺杂量较小时, 随着锑的掺杂量提高, 所得变阻器材料的漏电流变化较小, 非线性系数和击穿非线性系数会变小, 而场强和击穿场强将增大; 但是当锑元素掺杂量较大时, 随着锑的掺杂量提高, 所得变阻器材料的漏电流会急剧增大, 非线性系数和击穿非线性系数继续变小, 场强和击穿场强会不增反降.

2. 随着铋元素掺杂量的提高, 所得变阻器材料的漏电流增大, 非线性系数和击穿非线性系数增大, 场强和击穿场强下降.

[1] Gupta T K 1990 *J. Am. Cer. Soc.* **73** 1817  
 [2] Levinson L M, Philipp H R 1986 *Am. Cer. Soc. Bull.* **65** 639  
 [3] Einzinger R 1987 *Ann. Rev. Mat. Sci.* **17** 299  
 [4] Clarke D R 1999 *J. Am. Cer. Soc.* **82** 485  
 [5] Eda K 1989 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **5** 28  
 [6] Matsuoka M 1971 *Jap. J. Appl. Phys.* **10** 736

[7] Morris W G 1976 *J. Vac. Sci. Tech.* **13** 926  
 [8] Levinson L M, Philipp H R 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1332  
 [9] Entage P R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4372  
 [10] Eda K 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2964  
 [11] Hower P L, Gupta T K 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 4847  
 [12] Mahan G D, Levinson L M, Philipp H R 1979 *J. Appl. Phys.* **50**

- 2799
- [ 13 ] Einzinger R 1978 *Appl. Surf. Sci.* **1** 329
- [ 14 ] Wong J ,Rao P ,Koch E F 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1827
- [ 15 ] Blatter G ,Greuter F 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8555
- [ 16 ] Suzuoki Y ,Ohki A ,Mizutani T ,Jeda M 1987 *J. Phys. D* **20** 511
- [ 17 ] Anastasiou A ,Lee M H J ,Leach C ,Freer R 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1171
- [ 18 ] Ott J ,Lorenz A ,Harrer M ,Preissner E A ,Hesse C ,Feltz A ,Whitehead A H ,Schreiber M 2001 *J. Electrocer.* **6** 135
- [ 19 ] Kutty T R N ,Raghu N 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 1796
- [ 20 ] Inada M 1978 *Jap. J. Appl. Phys.* **17** 673
- [ 21 ] Pfeiffer H ,Knowles K M 2004 *J. Eur. Cer. Soc.* **24** 1199
- [ 22 ] Chen C S 2003 *J. Mat. Sci.* **38** 1033
- [ 23 ] Peng Z J ,Wang C B ,Gauckler L J ,Miao H Z 2008 *Key Eng. Mater.* **368** 479
- [ 24 ] Yang X S ,Zhao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3188 ( in Chinese ) [ 羊新胜、赵 勇 2008 物理学报 **57** 3188 ]
- [ 25 ] Du J Ji Z G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2388 ( in Chinese ) [ 杜娟、季振国 2007 物理学报 **56** 2388 ]
- [ 26 ] Qi P ,Wang J F ,Chen H C ,Su W B ,Wang W X ,Zang G Z ,Wang C M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1572 ( in Chinese ) [ 齐 鹏、王矜奉、陈洪存、苏文斌、王文新、臧国忠、王春明 2003 物理学报 **52** 1572 ]
- [ 27 ] Clarke D R 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2407
- [ 28 ] Santhanam A T ,Gupta T K ,Carlson W G 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 852
- [ 29 ] Inada M 1978 *Jap. J. Appl. Phys.* **17** 1
- [ 30 ] Wong J 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1653
- [ 31 ] Olsson E ,Falk L K L ,Dunlop G L ,Osterlund R 1985 *J. Mat. Sci.* **20** 4091
- [ 32 ] Wong J 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 4971
- [ 33 ] Olsson E ,Dunlop G L 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 3666
- [ 34 ] Olsson E ,Dunlop G L 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 4317

## Influence of doping level on electrical properties of ZnO-based composite varistor<sup>\*</sup>

Fu Xiu-Li<sup>1)†</sup> Tang Wei-Hua<sup>2)</sup> Peng Zhi-Jian<sup>3)</sup>

- 1) *Faculty of Science ,Beijing University of Posts and Telecommunications ,Beijing 100876 ,China )*
- 2) *Department of Physics ,Center for Optoelectronics Materials and Devices ,Zhejiang Sci-Tech University ,Xiasha College Park ,Hangzhou 310018 ,China )*
- 3) *School of Engineering and Technology ,China University of Geosciences ,Beijing 100083 ,China )*
- ( Received 27 November 2007 ; revised manuscript received 28 April 2008 )

### Abstract

ZnO-based varistors with different doping levels of antimony and bismuth are prepared and their electrical properties are measured. It is found that when the doping level of Sb is small ,with the amount of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increasing ,the leakage current changes little ,both nonlinear coefficient  $\alpha_L$  and breakdown nonlinear coefficient  $\alpha_B$  decrease but both field strength  $E_L$  and breakdown field strength  $E_B$  increase ; when the doping level of Sb is high ,with more Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> added ,the leakage current increases sharply , $\alpha_L$  and  $\alpha_B$  decrease further ,and  $E_L$  and  $E_B$  drop down suddenly. With doping level of Bi increasing ,the leakage current increases , $\alpha_L$  and  $\alpha_B$  increase ,but  $E_L$  and  $E_B$  decrease.

**Keywords :** ZnO , dopants , composite ceramic varistors , electrical properties

**PACC :** 7155F , 7280T , 8140R

<sup>\*</sup> Project supported by the Research Fund for New Teachers in Faculty of Science ,Beijing University of Posts and Telecommunications.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xiulifu@gmail.com