

ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-BaO 系陶瓷的 晶界相与抗退降性能

陈志雄 黄卓和 何爱琴 石 滨

广州师范学院物理系, 广州 510400

1993 年 7 月 16 日收到

在通常的 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 系电压敏陶瓷中, 加入能构成压敏特性的钡添加剂, 发现除已知的 Bi₂O₃ 和 Zn_{1-x}Sb_{0.67}O₃ 晶界相以外, 还出现新的晶界相, 分析表明是固溶有微量其它成分的偏锑酸钡 (BaSb₂O₆) 晶相。同时还发现, BaSb₂O₆ 相是热稳定的, 它对改善压敏陶瓷的退降性能起重要作用。通过控制各种添加剂的含量, 使晶界相 Bi₂O₃, Zn_{1-x}Sb_{0.67}O₃ 和 BaSb₂O₆ 之间的数量有适当比例时, 压敏陶瓷在长期电负荷作用下和脉冲大电流作用下的抗退降能力都有显著的提高, 特别可贵的是反向 V-I 特性的退降有很大的改善。

PACC: 8120L; 8140R; 7280J

一、引 言

通常的氧化锌 (ZnO) 电压敏陶瓷, 为了获得优良的非线性, 铋、锑添加剂成分几乎是必不可少的。在这类以 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 系为基, 再掺入另一些改性添加剂的陶瓷中, 与压敏特性相关的性能, 例如非线性、长期电负荷下工作时漏电流的稳定性、脉冲大电流作用后的劣化性等, 主要由位于 ZnO 晶粒间的界面性质和晶界处富铋相的性质所控制。富铋相通常为固溶有微量其它成分的氧化铋 (Bi₂O₃) 晶相, 并随陶瓷组分、烧结条件和热处理条件的不同, 可能以 β -、 δ -、 γ -和 α -Bi₂O₃ 晶相中的一种或几种形式出现, 这些晶相之间的数量比对上述性能有重要的影响。最常见的情况是, 烧成未经热处理的陶瓷中主要为 β -Bi₂O₃ 晶型 (含少量 δ -Bi₂O₃), 这时陶瓷体小电流区非线性高、漏电流小, 但由于 β -Bi₂O₃ 相中有较多的氧空位^[1], 在长期偏置电压作用下离子迁移导致晶界处电势垒降低, 漏电流蠕变, 伏-安特性发生明显的退降。经热处理后, 随着 β -Bi₂O₃ 向 γ -Bi₂O₃ 转变的程度, 退降相应减缓, 这是由于 γ -Bi₂O₃ 相中氧空位少的结果。但扫描电子显微镜发现 γ -Bi₂O₃ 相使晶界变得粗糙^[2], 因而相应地非线性降低, 漏电流增大, 过多的 γ 相使晶界层变得不稳定, 工作稳定性反而变差。因此通常是控制热处理温度和时间, 使陶瓷体中 β/γ 相比保持在适当的范围内, 以得到好的综合性能。对于那些非线性高、漏电流很小、工作稳定性很高、劣化性又很小的电压敏陶瓷, 经验表明要求 β/γ 相比落入一个很窄的范围内。由于即使在热处理条件完全相同的情况下, 陶瓷体中不同形式 Bi₂O₃ 相出现的比例关系也是不稳定的, 因此上述要求往往难以重复实现, 好的综合性能难以稳定控

制。其次,即使对 β/γ 相比达到上述要求的陶瓷,由于 Bi_2O_3 相的热不稳定性,以及 β - γ - Bi_2O_3 晶型均处于亚稳状态^[3],因此在随后工作过程中的热经历,有可能导致陶瓷体微结构的少许变化,表现为性能不够稳定。

本文研究 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系陶瓷,试图对构成压敏特性的单一 Bi_2O_3 晶界相的成分、结构和性质作适当的调整,以减缓导致性能不稳定的上述一些不利因素,使 ZnO 电压敏陶瓷不但有好的综合性能,而且在陶瓷制备过程中其性能易于重现及稳定控制,在随后的工作过程中性能的稳定易于保持,从而提高陶瓷的抗退降能力。

二、材料与方法

实验试样制备用原材料为化学试剂纯度,除主成分 ZnO 外, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , BaCO_3 添加剂作为基本成分加入,另外还有其它改性添加剂。在保持其余添加剂含量不变的情况下,改变 BaCO_3 添加剂含量,制备 4 种试样(表 1)。

表 1 试样中钡含量

含量 \ 试样	A	B	C	D
$\text{BaCO}_3(\text{mol } \%)$	0	0.2	0.5	1

按常规电子陶瓷工艺,所有料经充分磨细混匀,烧成条件为 $1200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$,制成 $\phi 10\text{mm}$ 、厚 1—1.5mm 的陶瓷体。试样在空气中经适度热处理,以便通过扩散作用对内部结构进行调整,尽可能减少结晶缺陷及内应力,实现再氧化以降低填隙锌离子浓度等。热处理条件的掌握以不使陶瓷体中 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相有明显的转变为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相为度,表观上由测量非线性系数和漏电流值可以判断,相应的 X 射线衍射图上无 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相的衍射峰出现。

用 Y4Q 全自动 X 射线衍射仪、EPMA-8705 电子探针和 TN-5502N 能谱仪对试样中物相和微区成分进行分析。分别用加速退降试验方法和脉冲大电流发生装置检验试样在工作稳定性和劣化性。

三、实验结果与讨论

图 1 为 4 种试样的 X 射线衍射图,可见除熟知的 ZnO , Bi_2O_3 和立方尖晶石 ($\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$) 晶相外,在所有含钡添加剂的试样中均出现偏锑酸钡 (BaSb_2O_6) 晶相。图 2 [见图版 I]则为 4 种试样的背散射电子成分图像,对位于 ZnO 晶粒之间晶界处不同衬度区的成分分析表明,它们除分别对应于氧化铋和尖晶石晶相外,其中的 BS 区(浅灰色)则为新出现的富钡区,它是固溶有其它成分的偏锑酸钡晶相。晶界处三种晶相的分布状态是,氧化铋相呈分散态并包裹住氧化锌晶粒,而尖晶石和偏锑酸钡相呈小晶粒状夹杂于氧化铋相之中。4 种试样中尖晶石相晶粒大小都基本相同,约在 1—4 μm 范围内。偏锑酸钡相则不然,随钡添加剂含量增加,不仅偏锑酸钡相的数量增多(由图 1 的衍射峰强度增大也可见到),而且其晶粒尺寸也增大。在 D 试样中已开始出现较多的大于 4 μm 的大晶

粒,超过了尖晶石相的晶粒尺寸。氧化铋晶粒也随铋含量增加而增大,显然是铋有促进晶粒长大的作用。此外还可见到,随铋含量增加,偏铋酸铋相数量增多的同时,尖晶石相数量相应地减少,因为两者均为含铋的化合物之故。

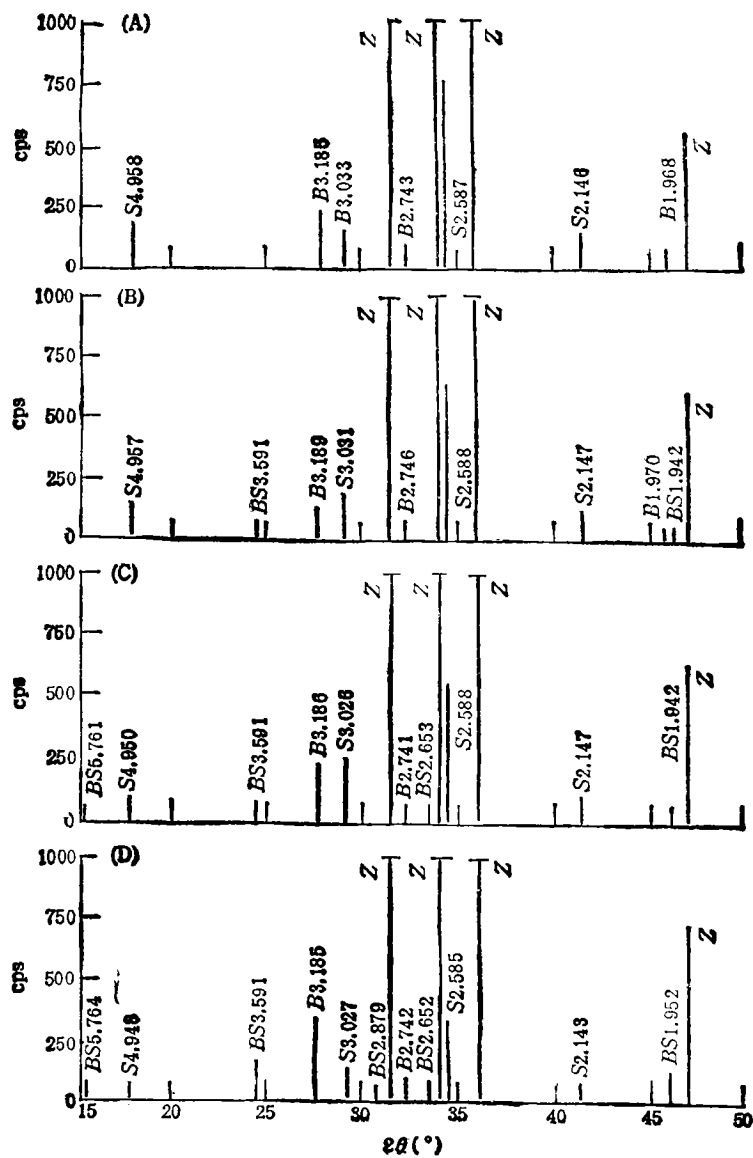


图1 4种试样的X射线衍射图 Z: ZnO; S: $\text{Zn}_{1.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$; B: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; BS: BaSb_2O_6

对4种试样小电流区电性能测量表明,它们都具有高的非线性(非线性系数 $\alpha > 50$)和低的漏电流 ($I_L < 0.2\mu\text{A}$, 在 $0.75V_{1mA}$ 下测得, V_{1mA} 为压敏电压)特性。为检验长期电负荷下工作的稳定性,将试样加热到 125°C ,施加直流试验电压 V_{dc} ,取荷电率 $V_{dc}/V_{1mA} = 0.9$ 以模拟较苛刻的负荷条件,进行加速退降试验,结果如图3所示。不含铋的A试样,由于晶界处出现的是对工作稳定性不利的 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相,因此漏电流蠕变很显著。

随钡含量增加,由于晶界处还出现偏锑酸钡相,可以见到B试样的漏电流蠕变有了改善,而C试样则有很显著改善。但是当钡含量过高时(D试样),漏电流蠕变反而又增大,这是因为尖晶石相对降低,高温下漏电流有明显作用,因此使微结构中保留适当的尖晶石相,对改善工作稳定性是很必要的,D试样漏电流蠕变反而变大,主要是尖晶石相含量偏低所致。

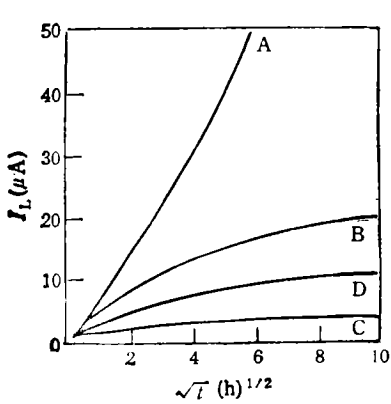


图3 4种试样的漏电流随时间的蠕变
试验条件: 125℃; $V_{dc}/V_{1mA} = 0.9$

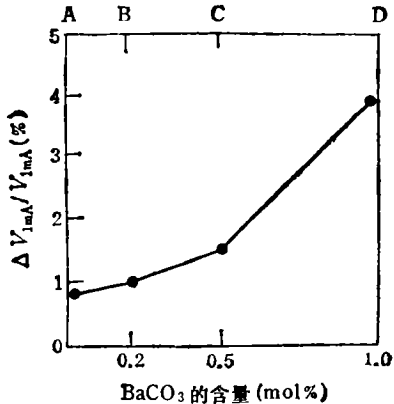


图4 4种试样经脉冲电流作用后压敏电压的变化率
试验条件: 8/20 μs , 1.25kA, 同方向两次

4种试样在脉冲大电流冲击后的劣化性检验如图4所示。按标准规定用波形8/20 μs 和幅值1.25kA的电流同方向冲击两次,以压敏电压变化率($\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ %)衡量,可见A,B,C三种试样的劣化性都很小($\Delta V_{1mA}/V_{1mA} < 2\%$),仅D试样的劣化性相对稍大。由于大电流冲击后的劣化性,除了与陶瓷组分有关以外,还与陶瓷微结构的均匀性有关。随钡含量增加,偏锑酸钡相晶粒尺寸也增大,使得包含着三种晶相的晶界结构的不均匀性也增加。其次还由于ZnO晶粒尺寸也增大,对陶瓷整体微结构的均匀性会有不利的影响。这些可能是导致D试样劣化性增大的主要原因。

图5为加速退降试验前后(a)和脉冲大电流冲击前后(b)对C试样测得的位于小电流区的V-I曲线,试验后的测量是经过4h的恢复时间以后,在室温下进行。可以见到V-I特性发生了退降。但数据分析表明,试样的正、反方向漏电流仍然很小($I_L < 5\mu A$),压敏电压的变化率也很小($\Delta V_{1mA}/V_{1mA} < 3\%$),故退降并不严重,特别是反向V-I特性的退降有很显著的改善。因为在通常的ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃系陶瓷中,虽然可以做到使正方向V-I特性的退降较小,但反方向V-I特性的退降却很大,因此仍然难以保证压敏陶瓷能稳定和可靠地工作。根据退降的离子迁移模型^[4],反方向V-I特性的退降,是由于施加偏压时正向偏压电势全发生退降所致,据认为是由晶界相中的离子迁移所引起。现在,由于钡添加剂掺入使晶界相的成分、结构和性质发生了变化,出现了偏锑酸钡相并夹杂于氧化铋相之中。偏锑酸钡相本身是热稳定的,属于结构较紧密的六角晶系,其中的锑又是以高氧化价的Sb⁵⁺形式出现,这些都有利于稳定氧离子及限制氧离子的迁移,并对晶界中可能存在的其它正离子的迁移也有一定的阻碍作用,因此表现为反向V-I特性退降有很显著的改善,并使正、反方向的压敏电压变化率差别很小,这是很宝贵的特性,具有这种

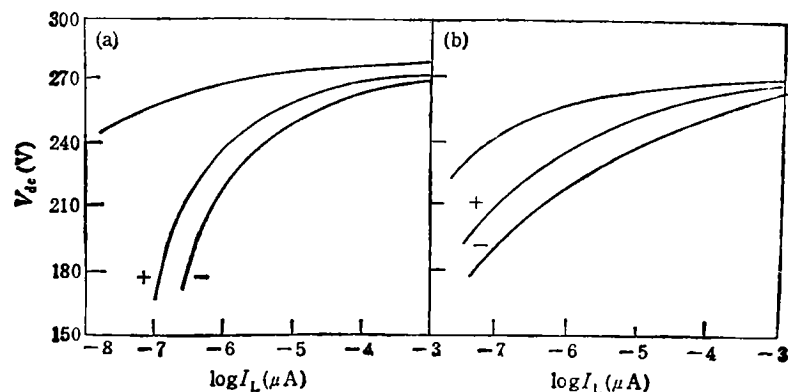


图5 加速退降试验前后(a)和脉冲大电流冲击前后(b) C试样的 V-I 特性

○为试验前; +为试验后,正向; -为试验后,反向

抗退降能力的压敏陶瓷,才能真正保证工作时的稳定性和可靠性。

四、结 论

1. 钡添加剂加入通常的 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系陶瓷中,出现 BaSb_2O_6 新的晶界相,它改变了原有晶界相的成分、结构和性质,从而对与压敏特性相关的性能有重要影响。

3. 钡添加剂与铋添加剂的作用相当,都是构成压敏特性的基本成分,但 BaSb_2O_6 相是热稳定的,不会发生类似 Bi_2O_3 相那样的晶型转变,因此能改善含铋压敏陶瓷的热稳定性。

3. 当晶界处的几种晶相之间有适当比例时,压敏陶瓷长期电负荷下工作的稳定性和脉冲大电流作用后的劣化性,都有很显著的改善,特别是反向 V-I 特性的退降也有很显著改善。

4. 调整组分便能稳定控制几种晶界相的数量比,因此性能重现性好,即使富铋相为 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶型,陶瓷的抗退降能力也能有很大的提高,因此不必要控制 β/γ 相比达最佳值。但是通过热处理使出现少量 $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相,则抗退降能力能更进一步提高。

作者对中国科学院上海硅酸盐研究所李香庭同志在电子探针和广东工学院吴乾荣同志在 X 射线衍射方面提供的帮助表示感谢。

[1] A. Iga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**(1976), 1847.

[2] M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(1979), 1439.

[3] J. W. Medernach *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(1978), 494.

[4] K. Eda *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2678.

GRAIN BOUNDARY PHASES AND ANTI-DEGRADATION PROPERTIES OF $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ CERAMICS

CHEN ZHI-XIONG HUANG ZHUO-HE HE AI-QIN SHI BIN

Department of Physics, Guangzhou Teachers College, Guangzhou 510400

(Received 16 July 1993)

ABSTRACT

Barium additive, which can result in a varistor character, was doped in the usual $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ varistor ceramics. It was found that a new grain boundary phase which is barium meta antimonate (BaSb_2O_6) crystal phase dissolving other trace compositions was formed besides the known Bi_2O_3 and $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ grain boundary phases. It was also found that the BaSb_2O_6 phase is thermally stable and it plays an important role in improving the degradation properties of the varistor ceramics. The anti-degradation abilities of the varistor ceramics under the long duration load voltage and the surge current are both enhanced obviously when the amount of the Bi_2O_3 , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ and BaSb_2O_6 grain boundary phases are in an appropriate ratio by controlling the amount of various additives. It is particularly valuable that the degradation properties of the V-I characteristics in backward direction are improved significantly.

PACC: 8120L; 8140R; 7280J

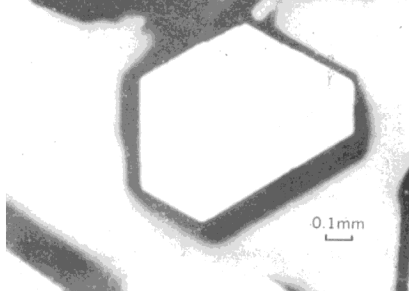


图 1 C₆₀ 单晶

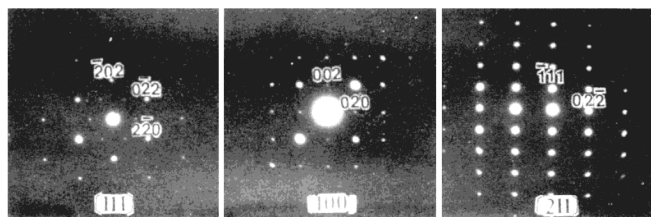


图 2 C₆₀ 单晶的电子衍射图



图 4 C₆₀ 单晶的聚集

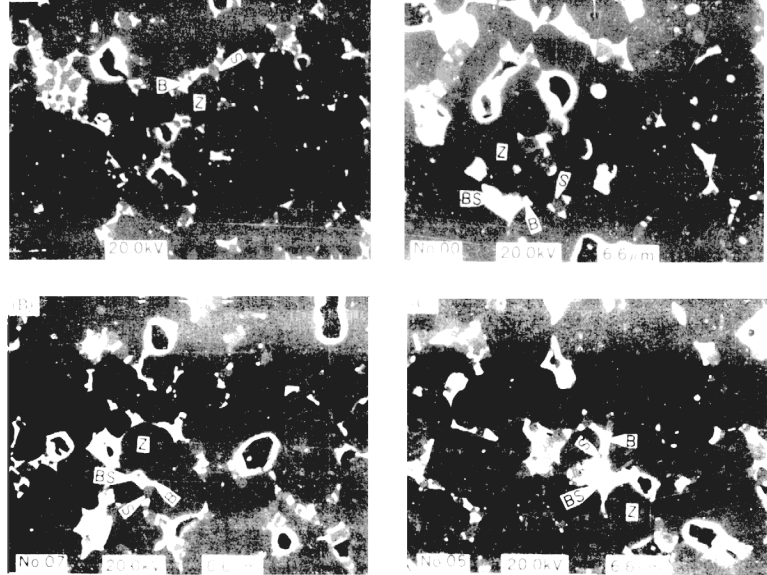


图2 4种试样的背散射电子成分图象 黑色区 (Z): ZnO ; 灰色区 (S): $\text{Zn}_{1.21}\text{Sb}_{0.47}\text{O}_4$; 白色区 (B): Bi_2O_3 ; 浅灰色区 (BS): BaSb_2O_6