# 直流老化及热处理对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响\*

## 赵学童 李建英节 贾然 李盛涛

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室,西安 710049)(2012年10月12日收到;2012年11月22日收到修改稿)

在电场为 3.2 kV/cm, 电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 条件下对 ZnO 压敏陶瓷进行了 115 h 的直流老化, 研究了直流老 化对 ZnO 压敏陶瓷电气性能及缺陷结构的影响. 发现直流老化 115 h 后 ZnO 压敏陶瓷的电位梯度、非线性系数分 别从 2845 V/cm, 38.3 下降到 51.6 V/cm, 1.1, 介电损耗中的缺陷松弛峰被增大的直流电导掩盖, 电模量中只观察到一 个缺陷松弛峰, 低频区交流电导率急剧增大并且相应的电导活化能从 0.84 eV 下降到只有 0.083 eV. 通过对直流老 化后的 ZnO 压敏陶瓷在 800 °C 进行 12 h 的热处理,发现其电气性能和介电性能都得到了良好的恢复并有一定的 增强, 电位梯度、非线性系数恢复到 3085 V/cm, 50.8, 电导活化能上升到 0.88 eV. 另外, 其本征氧空位缺陷松弛峰 也得到了一定的抑制. 因此, 认为热处理过程中氧在晶界处的扩散作用对 ZnO 压敏陶瓷的直流老化恢复起到了关键作用.

**关键词:** ZnO 压敏陶瓷, 介电性能, 直流老化, 热处理 PACS: 77.22.Gm, 72.20.-I, 73.40.Ty, 84.32.Ff **DOI:** 10.7498/aps.62.077701

### 1引言

ZnO 压敏陶瓷是以 ZnO 为主要原料,同时掺 杂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO 等添加剂烧结而 成的一种多晶半导体器件,它逐渐发展成为电力系 统用避雷器、电子线路用压敏电阻器和片式 ZnO 压敏电阻器、防雷用浪涌抑制器等电力设备和电 子元器件的核心材料<sup>[1-4]</sup>. ZnO 压敏陶瓷在制备的 过程中,通常会由于 Zn 和 O 的非化学计量比导致 锌填隙和氧空位等本征缺陷,也会由于不同添加剂 的掺杂作用而形成晶间相和界面陷阱等非本征缺 陷. 在我们以前的研究中, 讨论了大电流冲击老化 对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响,认为非本征的界 面缺陷主要影响着 ZnO 压敏陶瓷的稳定性与可靠 性<sup>[5]</sup>. 而在直流输电系统中, ZnO 压敏陶瓷也是重 要的过电压保护装置,在正常工作状态下,ZnO压 敏陶瓷处于伏安特性的小电流区.目前,学者们主 要研究了直流老化对 ZnO 压敏陶瓷漏电流的影响, 而直流老化对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构的影响还不

© 2013 中国物理学会 Chinese Physical Society

清楚<sup>[6]</sup>.因此,研究 ZnO 压敏陶瓷的直流老化与其 缺陷结构的关系也是衡量其稳定性与可靠性的重 要因素之一.

目前,对 ZnO 压敏陶瓷热处理的研究主要集中 在对试样烧成后进行二次热处理,通过分析热处理 对其相变的影响以及元素成分的变化来研究 ZnO 压敏陶瓷的性能. Gupta 等<sup>[7]</sup> 认为热处理时晶界由  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变,形成更加稳定的相结 构是构筑 ZnO 压敏陶瓷稳定性的基础. 而李盛涛 等<sup>[8]</sup> 则认为热处理后试样内部形成了  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相促进了 O 的扩散,于是试样内外的 O 浓 度达到一致,促进了 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷的平均 电位梯度的提高. 目前,热处理对 ZnO 压敏陶瓷性 能的影响还存在着争议,而且热处理对老化后 ZnO 压敏陶瓷试样缺陷结构的影响还鲜有报道.

本文主要研究了直流老化及热处理对 ZnO 压敏陶瓷电性能和缺陷结构的影响,并且在 -150°C—200°C,0.1 Hz—10<sup>6</sup> Hz 范围内进行介电 性能的测量,发现直流老化后 ZnO 压敏陶瓷的电性 能急剧下降,非线性消失,在介电性能上仅观察到

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 50977071, 51177121) 资助的课题.

<sup>†</sup>通讯作者. E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn

一个缺陷松弛过程, 电导活化能大幅下降不足以提供有效的肖特基势垒, 而在适当的条件下热处理可以使直流老化后的 ZnO 压敏陶瓷电性能恢复并得到一定的提高, 在缺陷结构方面表现为对氧空位松弛峰有一定的抑制作用.本文对 ZnO 压敏陶瓷及其他压敏陶瓷介质的研究有重要的借鉴意义, 也为进一步优化 ZnO 压敏陶瓷的电气性能和控制 ZnO的缺陷结构提供了依据.

#### 2 实 验

采用商用配方制备 ZnO 压敏陶瓷片(其中添加剂为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>等),采 用传统的陶瓷制作工艺,在 1150°C 烧结 2 h,制备 试样直径为  $\phi = 11.4$  mm,厚度为 d = 1.68 mm.在 HB-Z502-50AC 型直流高压电源作用下,对试样进 行直流老化,其中直流场强约为 3.2 kV/cm,电流密 度约为 50 mA/cm<sup>2</sup>,老化时间为 115 h,老化温度约 为 150°C.直流老化前的试样命名为试样 A,直流 老化后的试样命名为试样 B,对直流老化后的试样 B 在 800°C 进行 12 h 热处理,命名为试样 C,并对 试样 A, B, C 分别进行 *E-J*(分别对应着试样的电位 梯度和电流密度)特性和介电性能的测量.

计算试样的非线性系数值<sup>[9]</sup>:  $\alpha$  = log( $I_1/I_2$ )/log( $U_1/U_2$ )(其中 $I_1$ 和 $I_2$ 分别为1mA和 0.1mA; $U_1$ 和 $U_2$ 分别为 $U_{1mA}$ 和 $U_{0.1mA}$ ),电位梯度 $E_{1mA} = U_{1mA}/d$ (试样厚度), $J_1$ 为电压在0.75 $U_{1mA}$ 时的漏电流密度.然后使用宽频介电谱测试系统 (Novocontrol)测量试样在温度为 – 150°C—200°C,频率为 0.1 Hz—10<sup>6</sup> Hz 范围内试样的介电性能.

3 实验结果与讨论

#### 3.1 直流老化过程中试样电气性能的变化

图 1 为试样的电位梯度和非线性系数随直流 老化时间的变化,在直流老化 100 h 以下时,非线性 系数 α 略微下降,电位梯度 *E*<sub>1mA</sub>, *E*<sub>0.1mA</sub> 几乎不发 生变化,而 *E*<sub>0.01mA</sub>, *E*<sub>0.001mA</sub>则随老化时间有明显 的下降趋势,这表明当 ZnO 压敏陶瓷试样的直流老 化时间达到 100 h,在较小电流区域已经表现出了 明显的老化趋势.当老化时间达到 115 h, ZnO 压敏 陶瓷试样的电位梯度开始急剧下降,非线性系数也迅速下降到1左右,试样失去了非线性.



图 1 电位梯度和非线性系数随老化时间的变化 (a) 电位梯 度; (b) 非线性系数

图 2 给出了试样 A, B 和 C 的 *E-J* 特性曲线, 115 h 老化后的试样 B 几乎成线性,失去了压敏陶 瓷具有的非线性特性,老化后试样经 800 °C 热处 理后电性能得到恢复,如表 1 所示,试样 C 的电位 梯度和非线性系数比初始的试样 A 还略有提高, 老化后试样漏电流密度从 1.3 μA/cm<sup>2</sup> 急剧增大到 750 μA/cm<sup>2</sup>,但热处理后又降到了 0.1 μA/cm<sup>2</sup>. 这 表明适当的热处理可以使直流老化的 ZnO 压敏陶 瓷电性能得到很好的恢复.



图 2 试样 A, B 和 C 的 E-J 特性曲线

表 1 试杆 A, B 和 C 的电性能参数					
试样	$E_{1 \mathrm{~mA}}/\mathrm{V}{\cdot}\mathrm{cm}^{-1}$	α	$J/\mu \mathrm{A}{\cdot}\mathrm{cm}^{-2}$		
А	2845	38.3	1.3		
В	51.6	1.1	750		
С	3085	50.8	0.1		

表1 试样 A, B 和 C 的电性能参数

#### **3.2** ZnO 压敏陶瓷的介电损耗 tan $\delta$ 测试

根据介电松弛理论,介电损耗与电导有如下 关系<sup>[10]</sup>:

$$g = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty})\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},\tag{1}$$

$$\tan \delta = \frac{\gamma + g}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r},\tag{2}$$

其中,  $\gamma$  为介质直流电导率, g 为介质松弛极化等效 电导率,  $\tau$  为松弛时间,  $\omega$  为角频率,  $\epsilon_s$  介质的静态 相对介电常数,  $\epsilon_\infty$  介质的光频相对介电常数,  $\epsilon_0$  真 空介电常数,  $\epsilon_r$  为介质相对介电常数, 介电损耗通 常由直流电导和松弛极化等效电导两部分组成.

图 3(a), (b) 和 (c) 为温度分别在 -100 °C 和 120 °C 下试样 A, B 和 C 的介电损耗 tan δ 随频率 的变化曲线,并对试样的介电损耗进行了分峰拟合. 从图中可以看出,试样 A 和 C 的介电损耗在低温 -100 °C 有两个松弛分量和直流电导分量组成,而 在高温 120 °C 试样 A 和 C 的介电损耗由一个松 弛分量和直流电导分量组成.在低温 -100 °C,经 800 °C 热处理的试样 C 的低频损耗比试样 A 降低 了很多,并且峰 2 变得不再明显.在高温 120 °C 试 样 A 和 C 也都存在着一个损耗峰,试样 C 在该温 度的损耗值比试样 A 略小.这说明热处理使老化后 的试样介电性能得到了恢复,并抑制了低频的直流 电导.

而对直流老化 115 h 的试样 B,在 -100 °C 和 120 °C 下,都没有观察到介电损耗峰,并且其低频 区损耗值比试样 A 和 C 高出 5 个数量级以上. 从试 样 B 的损耗曲线可以看出其与频率成反比的关系,因此认为直流老化主要增大了 ZnO 压敏陶瓷的直 流电导率  $\gamma$ ,从而掩盖了介电损耗中等效的松弛极 化电导率 g,老化后直流电导率在介电损耗 tan  $\delta$  中起主导作用.

### 3.3 ZnO 压敏陶瓷交流电导 $\sigma'$ 测试

图 4 所示为不同温度下 ZnO 压敏陶瓷试 样的交流电导率与频率的关系曲线,可以看出,在



图 3 ZnO 压敏陶瓷试样分别在低温 –100 °C 和高温 120 °C 的介电损耗 tan δ 曲线 (插图为对试样 A 和 C 高温峰 3 进行分 峰拟合) (a) A; (b) B; (c) C

频率较高时,电导与频率存在很强的依赖关系, 随频率的增大而增大.电导与频率的这种关系可 用 Jonscher 的普适理论来表示,即  $\sigma' = \sigma_{dc} B \omega^s$ , (0 < s < 1),其中  $\sigma_{dc}$ 为直流电导, *B* 为与温度、载 流子浓度有关的常数, *s* 为 0—1 之间的任意数,  $\omega$ 为角频率<sup>[11]</sup>.

在较低频率,试样的电导率近似为一常数,与 频率关系不大,这种现象称为电导率的类直流特性, 在该区域老化后试样的电导率比老化前高约3个 数量级,而热处理后试样的电导率比老化前则略有 减小,并且在该频率区域  $\sigma_{dc}$  遵守阿伦尼乌斯法则 (Arrhenius law)<sup>[12]</sup>,



图 4 试样在不同温度下的交流电导图谱 (a) A; (b) B; (c) C

其中, *U*<sub>dc</sub> 为电导活化能, *A*<sub>dc</sub> 为温度无关的指前因 子, *k* 为波尔兹曼常数, *T* 为绝对温度. 图 4(a), (b) 和 (c) 的插图中分别计算出了试样 A, B 和 C 的电 导活化能分别为 0.84 eV, 0.083 eV 和 0.88 eV. 另外, 还可以发现 115 h 的直流老化使试样的类直流电导 频率范围变宽,电导活化能大幅降低,而热处理使 老化后试样的电导率恢复到老化前的量级,电导活 化能略有增大.

#### 3.4 ZnO 压敏陶瓷电模量 M" 测试

电模量常常被用来表征多晶陶瓷的缺陷松弛 过程,其定义为复介电常数的倒数,如下式所示:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = 1/(\varepsilon' - i\varepsilon'') = \varepsilon'/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) + i\varepsilon''/((\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2) = M' + iM'',$$
(4)

其中,  $\varepsilon^*$  为复介电常数,  $\varepsilon'$  和  $\varepsilon''$  分别为介电常数的 实部和虚部<sup>[13]</sup>. 通过电模量谱测试发现, 各缺陷松 弛峰所对应的频率  $f_p$  随温度的升高服从 Arrhenius 关系<sup>[14]</sup>,

$$f_{\rm p}(T) = f_0 \,{\rm e}^{-E_{f_{\rm p}}/kT},$$
 (5)

其中, Efp 为活化能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对 温度, f0 为一常数. 如图 5 所示, 对试样 A 和试样 C 而言, 在整个测试范围内, 都出现了明显的四个 缺陷松弛峰,其对应的活化能级可通过对(5)式两 边取对数计算获得,如表2所示.峰1和峰2出现 在低温, 计算其活化能约为 0.24 eV 和 0.35 eV, 分 别对应着 ZnO 压敏陶瓷的本征的锌填隙 L(Zn;) 和 氧空位缺陷 L(V;)<sup>[9,15-16]</sup>,可见热处理几乎没有影 响这两个低温的缺陷活化能.随着测量温度的升高, 试样 A 和 C 的高温峰 3 和峰 4 分别对应着 ZnO 压 敏陶瓷晶间相和晶界面处的缺陷松弛过程<sup>[17]</sup>.峰3 对应的活化能约为 0.72 eV, 该缺陷活化能也几乎不 受高温热处理的影响,而缺陷松弛峰4对应的活化 能级则从老化后试样 B 的 0.078 eV 上升到 0.89 eV. 对试样 B 而言, 在整个测量范围内仅发现一个缺陷 松弛峰,其对应的活化能为约 0.078 eV 与其电导活 化能 0.083 eV 相近, 电模量谱中的缺陷松弛峰 4 的 活化能总是与相应测量温度下的电导活化能相对 应,因此,试样 B 中的唯一观察到的缺陷松弛峰被 认为是峰 4<sup>[17]</sup>.

该实验进一步证实了我们以前提出的观点,本 征的锌填隙和氧空位缺陷活化能与 ZnO 压敏陶瓷 电性能的关联性不大,峰 3 对应的晶间相缺陷,仅 与制作工艺和添加剂有关,而峰 4 的缺陷活化能 则主要决定了 ZnO 压敏陶瓷的电性能和稳定性. 对直流老化 115 h 的试样 B,其缺陷活化能只有约 0.080 eV,比未老化和热处理后的试样 A 和 C 下降 了一个数量级, 这表明了峰4的活化能太低而不能 提供有效的势垒维持 ZnO 压敏陶瓷的压敏特性和 非线性特性.此外, 热处理主要增大了峰4的缺陷 活化能, 也相应的增强了试样的电性能和非线性. Greuter<sup>[18]</sup>通过 XPS 分析发现 ZnO 晶界处氧含量 高的试样对应的电位梯度和非线性系数较高, 而晶 界处氧含量低的试样电位梯度和非线性系数较低. 进一步说明热处理中氧在晶界处充分扩散, 增大了 晶界处界面态密度, 从而提高了 ZnO 压敏陶瓷的势 垒高度<sup>[19]</sup>.同时, 热处理中过量的氧也会从晶界向 ZnO 晶粒扩散, 表现为对其本征氧空位缺陷的抑制, 如图 5(c) 松弛峰2 所示.



图 5 试样在不同温度下的模量图 (a) A; (b) B; (c) C

	5 D DZ		11 11 24 13 31 14	-1		
表 2	试样 A.]	B和C	的缺陷松弛峰	对应的沽(	七能及电	导沽化能

试样	峰 1/eV	峰 2/eV	峰 3/eV	峰 4/eV	$U_{\rm dc}/{ m eV}$
А	0.24	0.33	0.72	0.83	0.84
В	_	_	_	0.078	0.083
С	0.22	0.35	0.72	0.89	0.88

### 3.5 ZnO 压敏陶瓷复阻抗和复模量谱测试

复阻抗和复模量图常常结合使用来表征多 晶陶瓷的缺陷结构<sup>[20]</sup>,图 6 为试样 A, B 和 C 在 200°C时的复阻抗和复模量图.对试样 A 和 C 而 言,在复阻抗图中有一个半圆,在复模量图中显示 两个半圆.而对于试样 B,在两个图中都只有一个 半圆.根据德拜理论,每个半圆代表着典型的德拜 松弛并且可以用一个等效的并联 RC 电路表示<sup>[20]</sup>.



图 6 试样 A, B 和 C 在 200°C 的复阻抗和复模量谱图 (a) 复 阻抗图; (b) 复模量图

根据复阻抗谱分析<sup>[17,20]</sup>,图 6(a)中,半圆与*X* 轴的右截距对应着测试的低频,截距值等效为试样 的阻抗值 *R*<sub>1</sub>,模量图的松弛峰值对应的频率,也即 在复模量图中半圆弧顶对应的频率满足如下关系:

$$\omega RC = 2\pi f RC = 1, \tag{6}$$

因此,可以计算出 200°C 条件下德拜松弛对应的等效并联电路中的 RC 值,如表 3 所示.

表 3 试样 A, B 和 C 的缺陷松弛峰对应的等效阻抗和等效电容值

试样	$R_1/M\Omega$	$C_1/\mathrm{pF}$	$R_{2/} M\Omega$	$C_2/\mathrm{pF}$
А	22	724	0.053	1120
В	0.0036	382	—	—
С	36	553	0.047	1125

根据 200 °C 时复模量谱圆弧顶对应频率与图 5 中松弛峰值的关系可知<sup>[17,20]</sup>, ωR<sub>1</sub>C<sub>1</sub> 与 ωR<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 分 别对应着 ZnO 压敏陶瓷晶界面和晶间相处的缺陷. 可以发现直流老化和热处理主要影响了晶界处的 等效阻抗, 115 h 老化后试样晶界面处缺陷对应的 阻抗值下降了四个数量级, 也即从 22 MΩ 下降到

- [1] Gupta T K, Straub W D 1989 J. Appl. Phys. 66 6132
- [2] Xu D, Shi L Y, Wu Z H, Zhong Q D, Wu X X 2009 J. Eur. Ceram. Soc. 29 1789
- [3] Zhao K Y, Zeng H R, Li G R, Song H Z, Cheng L H, Hui S X, Yin Q R 2009 Chin. Phys. Lett. 26 100701
- [4] Li S T, Yang Y, Zhang L, Cheng P F, Li J Y 2009 Chin. Phys. Lett. 26 077201
- [5] Zhao X T, Li J Y, Li H, Li S T 2012 Acta Phys. Sin. 61 153103 (in Chinese) [赵学童, 李建英, 李欢, 李盛涛 2012 物理学报 61 153103]
- [6] Wang Y P, Cheng P F 2010 Insulators and Surge Arresters 4 34 (in Chinese) [王玉平, 成鹏飞 2010 电瓷避雷器 4 34]
- [7] Gupta T K 1990 J. Am. Ceram. Soc. 73 1817
- [8] Li S T, Cheng P F, Wang Y P 2008 Insulators and Surge Arresters 4 16 (in Chinese) [李盛涛, 成鹏飞, 王玉平, 朱斌 2008 电瓷避雷器 4 16]
- [9] Yin G L, Li J Y, Yao G, Cheng P F, Li S T 2010 Acta Phys. Sin. 59 6345 (in Chinese) [尹桂来, 李建英, 尧广, 成鹏飞, 李盛涛 2010 物理 学报 59 6345]
- [10] Chen J D, Liu Z Y 1982 Dielectric Physics (Beijing: Mechanical In-

约 0.0036 MΩ, 而 800 °C 热处理后阻抗值又回升到 36 MΩ. 这说明热处理可以使老化试样晶界面处的 阻抗值恢复并且得到一定的提高.

### 4 结 论

对 ZnO 压敏陶瓷进行了 115 h 的直流老化,发现老化后试样压敏特性和非线性消失,介电损耗中 直流电导占主导,而仅有一个缺陷松弛峰 4 可被观 察,电导活化能下降了一个数量级,从 0.84 eV 下 降到仅有 0.083 eV,不足以提供有效的肖特基势垒. 经过 800 °C 热处理 12 h 后,直流老化的 ZnO 压敏 试样电位梯度和非线性系数为 3085 V/cm 和 50.8, 比未老化试样有一定的增强,四个缺陷松弛峰也 得以恢复,电导活化能增大到 0.88 eV,热处理中氧 的扩散导致松弛峰 2 对应的氧空位缺陷得到一定 的抑制.

dustry Press) p151 (in Chinese) [陈季丹, 刘子玉 1982 电介质物理学 (北京: 机械工业出版社) 第151 页]

- [11] Jonscher A K 1996 Universal Relaxation Law (London: Chelsea Dielectrics Press)
- [12] Tripathi R, Kumar A, Bharti C, Sinha T P 2010 Curr. Appl. Phys. 10 676
- [13] Roling B, Happe A, Funke K, Ingram M D 1997 Phys. Rev. Lett. 78 2160
- [14] Yin G L, Li J Y, Li S T 2009 Acta Phys. Sin. 58 4219 (in Chinese) [尹 桂来, 李建英, 李盛涛 2009 物理学报 58 4219]
- [15] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 5721 (in Chinese) [成鹏飞,李盛涛,李建英 2009 物理学报 58 5721]
- [16] Cheng P, Li S, Zhang L, Li J 2008 Appl. Phys. Lett. 93 012902
- [17] Zhao X T, Li J Y, Li S T 2012 J. Appl. Phys. 111 124106
- [18] Greuter F 1995 Solid State Ionics 75 67
- [19] Li J Y, Li S T, Liu F Y, Alim M A 2006 J Mater Sci: Mater Electron 17 211
- [20] Sinclair D C, West A R 1989 J. Appl. Phys. 66 3850

# The Effect of DC degradation and heat-treatment on defects in ZnO varistor\*

Zhao Xue-Tong Li Jian-Ying<sup>†</sup> Jia Ran Li Sheng-Tao

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China) (Received 12 October 2012; revised manuscript received 22 November 2012)

#### Abstract

In this research, DC degradation for ZnO varistors at 3.2 kV/cm and 50 mA/cm<sup>2</sup> for 115 hours was performed, and its effect on electrical properties and defects of ZnO varistors was investigated. It was found that the breakdown field and nonlinear coefficient drops sharply from 2845 V/cm to 51.6 V/cm and 38.3 to 1.1, respectively, when the DC degradation time reaches 115 hours. For the degraded sample, the dielectric loss was dominated by the increase of conductivity so that some defect relaxation peaks cannot be observed is the DC degraded ZnO varistors. However, in electrical modulus plot, one relaxation peak can be observed. The conductivity in low frequency range increases greatly and the conductance activation energy drops from 0.84 to 0.083 eV. Additionally, the heat-treatment process of ZnO varistors at 800 °C for 24 hours was also performed. It is interesting to note that the electrical properties and the relaxation processes of ZnO varistor is restorable completely again after heat-treatment. The breakdown field and the nonlinear coefficient increase to 3085 V/cm and 50.8, respectively, and the activation energy of conductance increases to 0.88 eV. It is also found that the defect relaxation peak, which is shown in dielectric spectra corresponding to oxygen vacancy defect, is suppressed evidently by heat-retreating. Therefore, it is proposed that oxygen is likely to diffuse into the ZnO grain boundaries at the heat-treatment process, which can play an important role in restorability of the DC degraded ZnO varistor.

Keywords: ZnO varistors, dielectric properties, DC degradation, heat-treatment

PACS: 77.22.Gm, 72.20.–I, 73.40.Ty, 84.32.Ff

**DOI:** 10.7498/aps.62.077701

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50977071, 51177121).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lijy@mail.xjtu.edu.cn