

# ZnO 导电陶瓷的制备及其性能表征

林元华 张中太

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

袁方利 李晋林

(中国科学院化工冶金研究所 北京 100080)

**摘要** 本文利用化学共沉淀法分别制得  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  掺杂  $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$  以及  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  掺杂  $Sb(OH)_3$ 、 $Bi(OH)_3$ 、 $Sn(OH)_4$ 、 $Co(OH)_3$ 、 $MnO(OH)_2$  两种复合粉体, 利用高频等离子体焙解新工艺, 制得了纳米 ZnO 及相应的添加剂陶瓷复合粉体。TEM 分析结果表明: 两种陶瓷复合粉体的粒径均小于 100nm。利用前者, 通过添加适当的  $Al_2O_3$  和  $MgO$ , 制备出了电阻率约  $10 \sim 2000 \Omega \cdot cm$ ,  $V-I$  特性较好的 ZnO 线性陶瓷电阻。利用后者, 通过适当的杂质配比, 在 1000 左右烧结, 可获得致密的瓷体, 压敏电压可达  $480V/mm$  左右, 非线性系数可达 52

EEACC: 2520, 0540

## 1 前言

ZnO 导电陶瓷作为一种多功能性的材料, 具有许多重要的应用。利用 ZnO 为基的半导体陶瓷对气体的敏感性, 可以制作气敏电阻元件, 对湿度的敏感性可以制作湿敏电阻元件<sup>[1]</sup>, 对温度的敏感性可以制成用作温度传感器的缓变型正温度系数热敏电阻<sup>[2]</sup>。此外, ZnO 陶瓷薄膜可以制作声表面波器件, 也可以制成透明导电膜<sup>[3]</sup>。它主要以 ZnO 为主要原料, 通过添加一些使其容易形成导电晶粒的杂质, 如  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  或  $Sb_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$  等。经过成型, 一定温度下烧结, 可制得 ZnO 线性电阻, 以及 ZnO 压敏电阻等。以 ZnO 做成的压敏电阻器具有高的非线性  $I-V$  特性, 大电流和高能量承受能力, 可以制成各种大功率、耐高温的移能器、电阻器、高能量浪涌吸收器等<sup>[4]</sup>。ZnO 基导电陶瓷的导电机理, 主要是由于 ZnO 本身的极性结构, ZnO 的本征缺陷, 以及在 ZnO 基陶瓷中所掺入的杂质所引起。由于 ZnO 的六角密堆纤维维矿极性结构, 常温下本征缺陷的存在, 填隙锌离子的电离, 使它具有 N 型电子导电, 其晶粒电阻可以非常低, 在室温下或更低温度下就能导电, 不需要预热就能工作<sup>[5]</sup>。ZnO 基导电陶瓷的晶粒的平均尺寸大小、晶界耗尽层的宽度及势垒高度等综合因素, 对

林元华 男, 1973 年出生, 清华大学材料科学与工程系博士, 主要从事纳米功能陶瓷材料的制备与研究

张中太 男, 1943 年出生, 清华大学材料科学与工程系教授, 博士生导师, 主要从事电介质材料、敏感材料、发光材料, 以及其它纳米功能陶瓷材料的研究

1998-11-01 收到, 1999-02-12 定稿

ZnO 基导电陶瓷的性能影响较大<sup>[6]</sup>。

ZnO 基导电陶瓷在日本研究较早,并早已实现工业化<sup>[7]</sup>。中国科学院等离子体所的季幼章等<sup>[8]</sup>将 ZnO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体混合,在 1300~1400 进行烧成,保温一段时间,结果制得了电阻率约 2.1~5000Ω·cm 的线性电阻,并研究了烧成温度和降温速率对其电性能的影响,发现降温速率慢,势垒宽度增加,线性较好。李慧峰等<sup>[9]</sup>利用固相烧结法,将适量的 Ti 化合物掺入到工业纯的 ZnO 粉体中,进行烧成,制得了性能较好的 ZnO 压敏电阻。

本研究利用高频等离子体焙解新工艺,制得了纳米 ZnO 及相应的添加剂复合粉体。通过添加适当的杂质,制备出了 V-I 特性较好的 ZnO 线性陶瓷电阻。在 1000 左右烧结,可获得致密的 ZnO 压敏电阻瓷体,其压敏电压可达 480V/mm 左右,非线性系数可达 52。

ZnO 导电陶瓷的制备、生产工艺简单,烧结容易,成本低廉。它还可以通过改变配方及工艺来调整导电陶瓷的电阻率,且重复性好,成品率高,因此具有很好的市场应用前景。

## 2 实 验

### 2.1 ZnO 导电陶瓷的制备

将分析纯的 MgSO<sub>4</sub>·A l<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 按一定的化学计量比配成混合溶液,缓缓加入一定浓度的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,使 Mg、Al 以 Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 的形式沉淀出来,继续加入一定量的 ZnSO<sub>4</sub>溶液,在不断搅拌下加入 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>,使 Zn 以 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 形式沉淀。干燥完毕,利用高频等离子体将此复合沉淀进行焙解,制得纳米 ZnO 及添加 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的陶瓷复合粉体,成型,烧成,制得 ZnO 线性电阻。同样,将分析纯的 SbCl<sub>3</sub>、BiCl<sub>3</sub>、CoCl<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub> 按上述工艺流程,制得纳米 ZnO 及添加 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 的陶瓷复合粉体。在一定压力下干压成 φ30×15mm 的坯片。该坯片于空气中 1100 烧结 2h,得到的瓷片经表面研磨清洗后喷铝电极以备性能测试。

### 2.2 样品性能测试及微观分析

利用 H-300 透射电镜观测陶瓷复合粉体形貌和大小;相成分采用 D/MAX-RB 转靶 X 射线衍射仪(日本理学)分析;JN 2711 型压敏电阻参数测定仪测试样品压敏性能;直流电压测试 ZnO 导电陶瓷的 V-I 特性。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系线性电阻

将制得的 Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> 掺杂 Al(OH)<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub> 复合沉淀物干燥后,采用等离子体焙解。由于粉体在等离子反应器中高速旋转,克服了高温热解时形成的团聚。另外,由于粉体在等离子反应器中滞留时间仅为几秒,有效控制了粉体粒径的长大,使得粉体的活性得以充分保证,这也为低温烧结提供了保障。如图 1(图版 I)所示为此陶瓷复合粉体的 TEM 测试图片。

从图 1 中可以看出,ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合粉体基本上呈球状或椭球状,粒径小于 100nm。

将所得的 ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合粉体,经过干压、成型、烧结,并测试其性能。研究

表明,不同MgO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量,对ZnO陶瓷电阻的电阻率有着较大的影响。图2为电阻率随Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量的变化曲线。

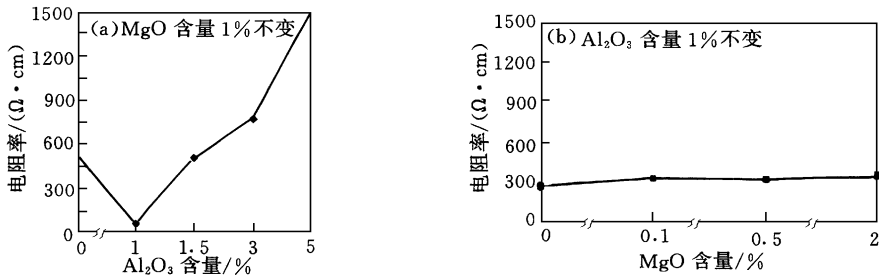
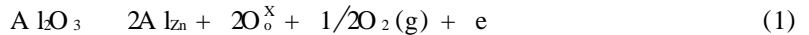


图2 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量变化对ZnO线性电阻的影响

从图2中可以看出,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量变化对电阻率的影响较大。这主要与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在ZnO中形成固溶体及该固溶体在ZnO中的固溶度有关。由于 $r_{Al^{3+}} = 0.05\text{nm}$ ,  $r_{Zn^{2+}} = 0.06\text{nm}$ ,所以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>易与ZnO形成固溶体。导致在ZnO晶格中引入杂质缺陷,缺陷方程可表示为:



固溶的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>产生的替位缺陷提供了更多的导电电子,降低了ZnO的晶粒电阻率。但是,当添加含量大于1%时,ZnO陶瓷电阻显著增加,原因在于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的量已超过了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在ZnO中的固溶限,使得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与ZnO形成ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石相,X射线衍射分析证实了这一点,由于ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>是绝缘体,从而使ZnO陶瓷线性电阻大大增加。

MgO含量变化对ZnO陶瓷电阻电阻率的影响甚微,由于Mg<sup>2+</sup>的离子半径为0.065nm,而Zn<sup>2+</sup>的半径为0.06nm。因此,在烧结过程中,Mg<sup>2+</sup>能够进入ZnO晶体,形成替位缺陷Mg<sub>Zn</sub><sup>x</sup>,缺陷方程式如下式:



由于Mg<sup>2+</sup>和Zn<sup>2+</sup>同为二价离子,不会影响ZnO晶粒自由电子浓度,也不会影响ZnO晶粒的本征缺陷浓度,因此,对ZnO陶瓷电阻的电阻率影响较小。

另外,在ZnO基陶瓷中,由于ZnO晶粒电阻较小,它形成了主要的导电通路,而其中生成的少量的电阻率较大的ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石相仅用来调节电阻的变化及电阻温度特性。而烧结温度对ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石相的生成有较大的影响,从而影响ZnO基陶瓷的电阻率,如图3所示。

图3是不同烧结温度时对ZnO基陶瓷室温电阻率的变化曲线。可以看出,随着烧结温度的升高,电阻率急剧下降,这说明烧结温度对ZnO陶瓷电阻率的影响非常明显。在ZnO陶瓷中,ZnO晶粒电阻较小,因此它形成了主要的导电通路,而电阻率较大的ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石相仅用来调节电阻的变化及电阻温度特性。随着收缩的增加,ZnO晶粒之间的接触电阻会减小,晶粒的尺寸增大,减少了单位体积的晶界数;另外,杂质在高温时,固溶度增加,

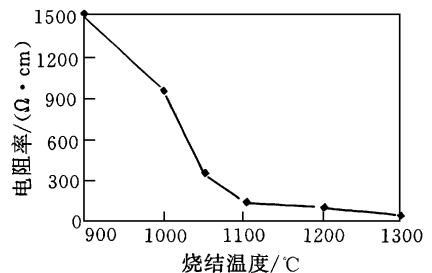


图3 烧结温度对室温电阻率的影响

可以产生更多的导电电子, 这些均使电阻率随烧结温度上升而下降

实验还发现, 掺杂MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的ZnO基陶瓷电阻具有显著的V-I线性特性 当ZnO基陶瓷电阻处在大电流区(10<sup>0</sup>~10<sup>3</sup>A)时, 其V-I特性表现出较好的线性度 并且发现MgO的添加量对ZnO陶瓷线性电阻的电阻率影响较小, 但它对电阻温度特性影响较大 随着MgO含量的增加, 电阻温度系数呈现正值; 但含量过大时, 电阻温度系数又呈现较大的负值 说明适当添加MgO可以使ZnO陶瓷电阻随温度变化很小, 出现这种现象的原因可能与MgO具有较大的线膨胀系数有关

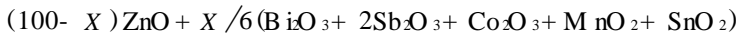
### 3.2 ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系压敏电阻

ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系压敏电阻是由ZnO添加少量的Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>和SnO<sub>2</sub>粉体等烧结而成的电子陶瓷 它具有优异的非线性, 其伏安特性可表示为:  $I = (V/C)^\alpha$ , 其中C为材料常数,  $\alpha$ 为非线性系数 一般在流过单位面积1mA时的非线性系数最大, 此时的电压称为压敏电压, 其范围在几伏到几千伏范围<sup>[10]</sup>.

将制得的Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>掺杂Sb(OH)<sub>3</sub>、Bi(OH)<sub>3</sub>、Sn(OH)<sub>4</sub>、Co(OH)<sub>3</sub>、MnO(OH)<sub>2</sub>复合粉体干燥后用等离子体焙解 此陶瓷复合粉体的TEM测试图片如图4(图版I)所示

从图4中可以看出, 此陶瓷复合粉体基本上呈球状, 粒径小于100nm.

本研究中ZnO压敏电阻杂质的引入, 主要按如下配方:



不同杂质的量, 对ZnO压敏陶瓷电阻的特性有不同的影响 本研究发现, 当杂质含量逐渐增加时, ZnO压敏电阻的压敏电压逐渐增大, 其非线性系数也逐渐增大 当杂质的摩尔百分含量增加到3.5%时, 非线性系数达到最大值52 杂质的量继续增加, 非线性系数开始下降 因此, ZnO压敏电阻中杂质的量的控制, 对制备压敏性能较好的ZnO压敏电阻, 是非常关键的

由于所制得的纳米粉体粒径很小, 具有较大的比表面积, 有很高的化学活性, 有利于实现陶瓷粉体的低温烧结 传统制备ZnO压敏电阻的粉体, 粒径大约在1 $\mu$ m左右, 本研究采用等离子体制备的纳米粉体的粒径小于100nm, ZnO粉比表面积可以达到30m<sup>2</sup>/g, 因此烧结温度可以大大降低 图5(图版I)为不同烧结温度对ZnO瓷体的径向收缩率的影响:

从图5中可以看出, 纳米ZnO陶瓷粉体制备的压敏电阻烧结温度在1000 $^\circ$ C时, 瓷片的径向收缩率已达到14.5%左右, 而传统亚微米粉体制备的瓷片在相同烧结温度时的收缩率仅为6.2%, 说明纳米粉体对于实现低温烧结是非常有利的

烧结温度对ZnO压敏电阻性能有较大的影响, 如图6(图版I)所示

从图6中可以看出, 烧结温度升高, 非线性系数逐渐变大, 当烧结温度达1100 $^\circ$ C时,  $a$ 值达最大, 继续升温,  $a$ 值下降, 这可能与Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在ZnO陶瓷中的存在相态发生了变化 另外, 温度继续升高可能使低熔点Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等部分挥发(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的熔点为870 $^\circ$ C, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的熔点为670 $^\circ$ C), 从而影响ZnO压敏电阻性能

利用纳米粉体与传统粉体制得的压敏电阻的性能, 有较大的差异 如表1所示, 可以

表1 不同粉体制 ZnO 压敏电阻性能的影响

ZnO 压敏电阻性能	纳米粉体	普通粉体
$V_b/(V \cdot mm^{-1})$	480.0	230
非线性系数 $\alpha$	52.0	38
漏电流/ $\mu$ A	0.1	0.2
$V_{30A}/V_{0.1mA}$	1.23	1.30
通流能力/A	100A 通过	100A 击穿

看出, 纳米粉体制得的压敏电阻, 压敏电压很高, 可达到  $480\text{V}/\text{mm}$ , 非线性系数可达 52, 漏电流仅为  $0.1\mu\text{A}$ , 可以耐受较强的脉冲电流, 其总体性能优于传统粉体制得的压敏电阻

纳米粉体制得的 ZnO 压敏电阻最突出的性能表现在: 它的压敏电压很高, 是传统粉体的 2 倍多; 另外是它的耐受浪涌冲击能力大大增强

## 4 结 论

1 通过化学共沉淀法制得  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  掺杂  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  以及  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  掺杂  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$  两种复合粉体, 利用高频等离子体焙解新工艺, 制得了纳米 ZnO 及相应的添加剂陶瓷复合粉体 TEM 分析结果表明: 两种陶瓷复合粉体的粒径均小于  $100\text{nm}$ .

2 通过调节  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量和烧结温度, 制备出了电阻率约  $10\sim 2000\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $V-I$  特性较好的 ZnO 线性陶瓷电阻

3 利用 ZnO 添加少量的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  的高烧结活性的粉体, 在  $1000^\circ\text{C}$  低温烧结制备了收缩率为 14.5% 的致密陶瓷压敏电阻, 控制杂质的摩尔百分含量约 3.5% 时, 非线性系数可达 52

4 通过控制组分含量、烧结温度及其它相关条件, 该 ZnO 压敏电压可达到  $480\text{V}/\text{mm}$ , 漏电流仅为  $0.1\mu\text{A}$ , 可以耐受较强的脉冲电流, 耐受浪涌冲击能力大大提高, 其总体性能优于传统粉体制得的压敏电阻

## 参 考 文 献

- [1] 莫以毫, 李标荣, 半导体陶瓷及其敏感元件, 上海: 上海科技出版社, 1983, 274~ 300
- [2] M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 1971, **10**(6): 736~ 746
- [3] C. Frans, Ceramics Bull., 1990, **96**(12): 1959~ 1965
- [4] 周洪庆, 功能材料, 1996, **27**(1): 50~ 54
- [5] W. G. Morris, J. Vac. Sci. Technol., 1976, **13**(4): 926~ 929
- [6] G. S. Snow, S. S. White *et al.*, Am. Ceram. Soc. Bull., 1980, **59**: 617~ 621.
- [7] J. Ozawa, Ceramic Transaction, 1989, (3): 256~ 265
- [8] 季幼章, 徐业彬, 等, 功能材料, 1994, **25**(1): 49~ 53
- [9] 李慧峰, 王士良, 等, 功能材料, 1995, **26**(1): 28~ 31
- [10] 徐延献, 等, 电子陶瓷材料, 第二版, 天津: 天津大学出版社, 1993, 324~ 339

## Preparation of ZnO Conductive Ceramics and Its Properties

Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai

(Material Science and Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

Yuan Fangli, Li Jinlin

(Institute of Chemical Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 1 November 1998, revised manuscript received 12 February 1999

**Abstract** In this paper, two kinds of composite powders ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 + Al(OH)_3 + Mg(OH)_2$  and  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 + Sb(OH)_3 + Bi(OH)_3 + Sn(OH)_4 + Co(OH)_3 + Mn(OH)_2$ ) have been prepared respectively by the chemical coprecipitation method. The new calcined technology adopted high frequency plasma is used to prepare nanometer ZnO ceramic powders with correspond additives. The analytical results of TEM proved that particle sizes of both kinds of composite powders are below 100nm. Adding some amount of  $Al_2O_3$  and  $MgO$  in ZnO ceramics, the ZnO linear ceramic resistor with resistivity of  $10 \sim 2000 \Omega \cdot cm$  is prepared, which had good  $V-I$  characteristic. The compressed ceramic body is made by calcining the second composite powder at 1000 °C 2h, the sensitive potential may reach 480V/mm and nonlinear coefficient may be 52.

**EEACC:** 2520, 0540

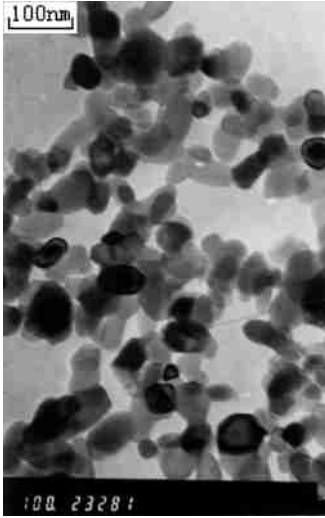


图 1 ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷复合粉体的微观结构

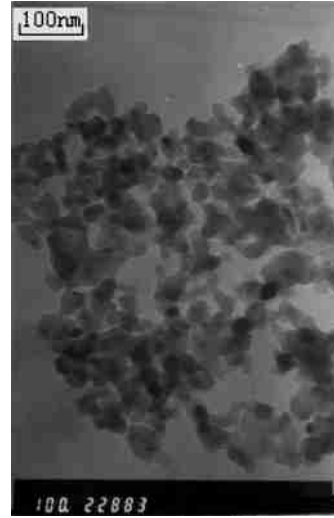


图 4 ZnO + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系陶瓷复合粉体的微观结构

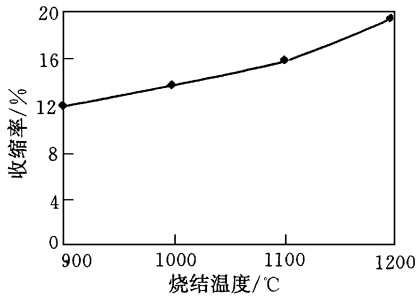


图 5 烧结温度和收缩率关系

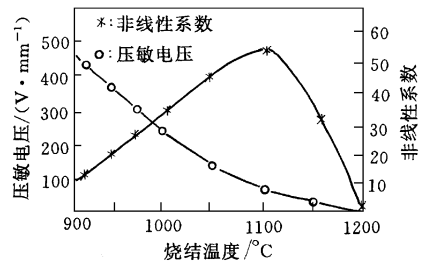


图 6 烧结温度对 ZnO 压敏电阻性能的影响