

ZnO压敏陶瓷在2ms方波作用下的老化及自增强现象*

Aging and self-enhancement of ZnO voltage-sensitive ceramics and action of 2ms square wave

赵文英¹, 庞驰¹, 费自豪²

¹ 贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550003

² 贵阳高新益舸电子有限公司 贵阳 550022

摘要: 为了研究 ZnO 压敏陶瓷在 2ms 方波作用下的老化规律及自增强现象,采用传统陶瓷制备工艺,制备了有缺陷的 ZnO 压敏陶瓷,分析老化规律。结果表明:在 2ms 方波冲击老化过程中,ZnO 压敏陶瓷存在自增强现象,改善了电流的在压敏陶瓷上的分布,增加了冲击寿命。同时压敏陶瓷局部的高温与电场力的共同作用,钴、锰、镍、铬等阳离子迁移至 ZnO 晶粒,形成替位式掺杂,导致 ZnO 晶粒晶格常数变小,压敏陶瓷的压敏电压升高。

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 2ms 方波, 冲击老化试验, 自增强现象

1 前言

ZnO 压敏陶瓷具有优异的非线性特性和能量吸收能力,广泛应用于电器、电子、建筑、通信和军事等领域。ZnO 压敏陶瓷在使用过程中受到电应力的作用,性能逐渐劣化,最终失效。我们在 2ms 方波脉冲老化的过程中发现,用一定电流密度的 2ms 方波作用压敏电阻,压敏电压迅速升高后进入缓慢上升期,经历较长冲击次数以后,压敏电阻会突然熔断失效。虽然众多学者从不同的角度对冲击老化过程中的老化规律、动态电阻、电容量等做出了研究^[1-3],但对冲击过程中压敏电压上升还没有合适的解释。为了研究 ZnO 压敏陶瓷在 2ms 方波作用过程中的老化规律,作者制备了压敏电阻样品,对其进行 2ms 方波老化,分析方波电流对压敏电阻老化规律。

2 实验

将 ZnO 粉料和 Bi₂O₃、Co₃O₄、MnO₂、Sb₂O₃、Cr₂O₃ 等添加剂按配方(摩尔分数):97%ZnO+1%Bi₂O₃+0.5%Co₃O₄+0.5%Sb₂O₃+0.5%MnO₂+0.5%Cr₂O₃ 准确称量,加入适量的浓度为 10% 的聚乙烯醇水溶液作粘合剂,搅拌球磨 5 小时后喷雾造粒。通过在成型模具的上压模制备一个锥形凸台,成型时在陶瓷生坯一侧表面制备出一个圆锥形小坑,将样品缓慢升温至 500℃排胶后,在 1180℃保

温 4 小时烧成,在 600℃烧渗银电极,制得样品。

压敏陶瓷的缺陷位置及剖面结构如图 1 所示:用 CJ1001 型压敏电阻直流参数仪测量样品的压敏电压、漏电流,用 GT2ms-500 型 2ms 冲击电流发生器对压敏陶瓷进行电老化,用 E5 型 FLIR 热成像仪观察 2ms 老化冲击过程中的陶瓷片表面的温升,用 X'PertPowderX 射线衍射仪对样品缺陷位置进行了物相表征。

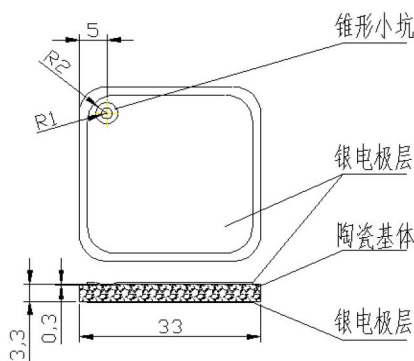


图 1 压敏电阻及缺陷示意图

3 结果与讨论

将样品进行 2ms 方波冲击老化,方波电流为 150A,

*国家自然科学基金51562003资助项目

冲击时间间隔为 1 分钟。冲击次数与压敏电压的变化率如图 2 所示。在 2ms 方波冲击老化初期压敏电压迅速上升，在经历 5 次冲击后正极性的压敏电压上升 5.7%，负极性上升 2.9%；20 次冲击后分别为压敏电压上升 7% 和 3.6%；随着冲击次数的增加，压敏电压的上升变慢，1000 次冲击后的压敏电压变化率为 13.3%。另一个极性的压敏电压变化率为 5.8%。样品冲击 1000 次后其压敏电压几乎不再变化，样品在冲击老化过程中漏电流没有变化，但样品在 1500 次~3000 次突然热熔穿，且熔穿前电性能指标都正常。

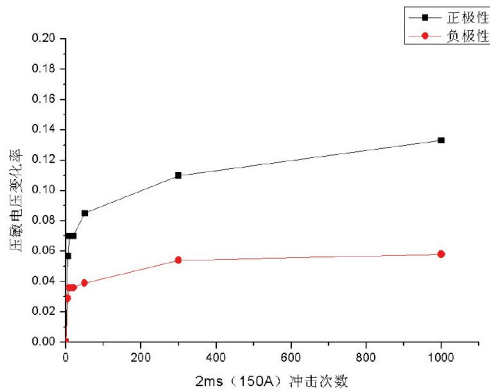
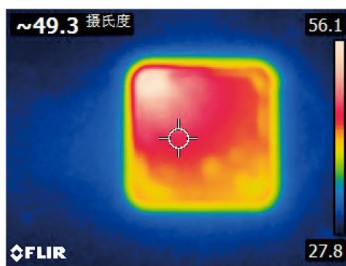
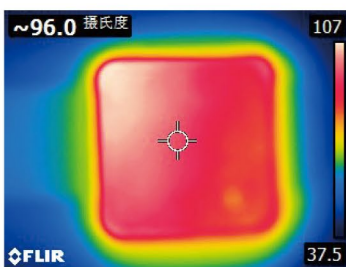


图 2 压敏陶瓷在 2ms 方波冲击后压敏电压变化率

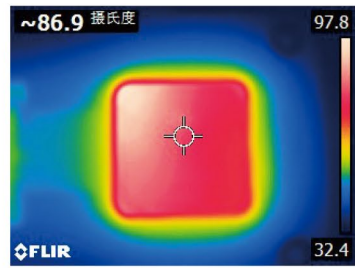
在对样品冲击老化的过程中，用热成像仪观察了 2ms 方波冲击后压敏陶瓷表面的温度分布，从图 3 中可以看出，刚进行 2ms 方波冲击时，样品左上部温升最高，随着 2ms 方波冲击老化的进行，压敏陶瓷的发热趋于均匀。作者认为：



2ms 第 1 次冲击



2ms 第 5 次冲击



2ms 第 300 次冲击

图 3 压敏陶瓷在 2ms 方波冲击后表面温度分布

由于样品左上局部位置存在一个小坑，该处压敏电压最低，导致电流集中，发热量最大，温升也最高。随着 2ms 方波冲击老化的进行，缺陷位置的压敏电压迅速升高，电流不再集中在小坑附近，压敏陶瓷的发热也就趋于均匀。

对不同冲击老化次数的压敏陶瓷缺陷位置进行了 XRD 表征，从图 4 可以看出，经过 2ms 冲击老化后，ZnO 压敏陶瓷中没有新的物相生成，图 4 中 30° 到 40° 之间的衍射峰是主晶相 ZnO 晶粒的衍射峰，为六方晶系结构。5 次冲击老化后看不出衍射峰的偏移，经过 10 次冲击老化后衍射峰往大角度方向偏移，随着老化次数的增加，在经过 50 次冲击老化后，衍射峰进一步往大角度方向偏移，但经过更多次数的冲击老化，衍射峰不再进一步偏移。我们知道，衍射峰往大角度方向偏移，是因为该物相的晶格常数变小导致的。晶格中的填隙粒子迁移到晶界或者比 Zn 离子半径更小的阳离子替代了 Zn 离子的位置，这两种情况都会导致晶格常数的变小。

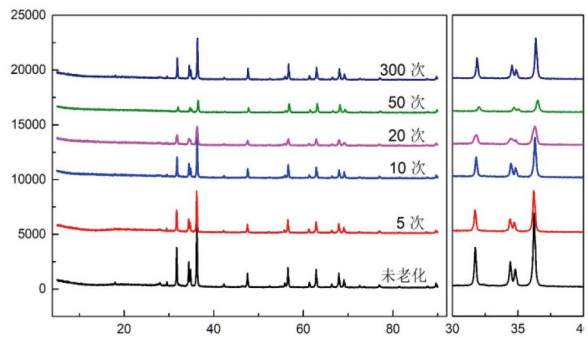


图 4 压敏陶瓷在 2ms 方波不同冲击次数的缺陷位置 XRD 图

如果是填隙粒子迁移到晶界，由晶界势垒高度近似公

式 $\varphi_B = \frac{e^2 N_D x_d^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r}$ 可知（式中 N_D 为施主浓度， x_d 为耗

层宽度)^[4]，填隙离子迁移到晶界会导致施主浓度降低，从而降低了势垒高度，宏观表现为压敏电压的降低，这与冲击老化过程中压敏电压的升高现象不相符，可以排除填隙离子迁移到晶界这种可能。锰、钴、镍、铬等元素都是 ZnO 压敏陶瓷常规的添加元素，在晶界中大量存在，具有形成替位掺杂的物质基础。三价锰、钴、镍、铬的离子半径均小于二价锌的离子半径 (Zn^{2+} 半径是 0.074nm、 Mn^{3+} 半径是 0.066nm、 Co^{3+} 半径是 0.063nm、 Cr^{3+} 半径是 0.066nm、 Ni^{3+} 半径是 0.062nm)，并且离子半径相差不超过 17%，易于形成替位式掺杂。形成替位后会导致 ZnO 晶格常数的变小，高价掺杂增高了势垒高度，宏观表现为压敏电压的升高，这正好与冲击老化过程中压敏电压的升高的现象相符合。

冲击老化过程中晶界势垒的变化如图 5 所示，在电场作用下，背靠背肖特基势垒发生变化，一侧肖特基势垒正偏，另一侧肖特基势垒反偏，反偏侧肖特基势垒升高，电场主要作用在反偏侧的肖特基势垒上面，反偏侧的肖特基势垒吸收了冲击老化过程中的大部分能量，晶界局部的温度迅速升高，局部晶界处于熔融状态。图 6 是压敏陶瓷经过 2ms 方波 150A 冲击老化 300 次缺陷位置的 SEM 图，从图 6 中可以看出中下部出现熔融后凝固的区域，冲击老化过程中局部至少有 830℃ 以上的高温，超过了 Bi_2O_3 的熔点。在电场力的作用下，钴、锰、镍、铬等阳离子迁移至 ZnO 晶粒表层（图 5 中阳离子从 ZnO 晶粒的左侧进入晶粒表层），占据 Zn 格点位置，形成替位式掺杂。并且由于快速降温，熔融的晶界迅速凝固，固溶在 ZnO 晶粒表面的钴、锰、镍、铬等阳离子来不及析晶，这种不平衡的状态就保持了下来，增高了势垒高度，导致压敏电压的升高。

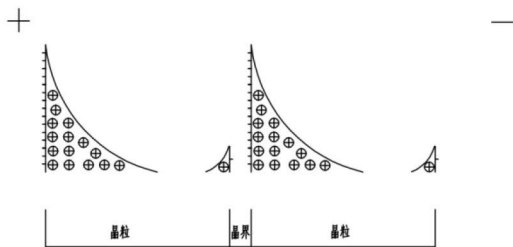


图 5 压敏陶瓷在电场作用下晶界势垒变化示意图

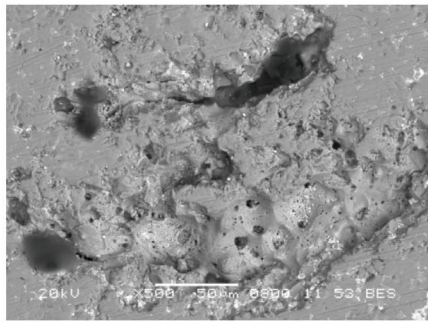


图 6 压敏陶瓷 2ms 方波冲击 300 次缺陷位置 SEM 图

4 结论

(1) 在 2ms 方波冲击老化过程中，ZnO 压敏陶瓷存在自增强现象，改善了电流的均匀分布，是增加冲击寿命的主要原因。

(2) 在 2ms 方波冲击老化过程中，压敏陶瓷存在局部的高温，晶界的局部区域处于熔融状态。

(3) 在 2ms 方波冲击老化过程中，由于钴、锰、镍、铬等阳离子迁移至 ZnO 晶粒，占据 Zn 格点位置，形成替位式掺杂，导致 ZnO 晶粒晶格常数变小，压敏陶瓷的压敏电压升高。

参考文献

- 1 王星等. 氧化锌压敏电阻在不同电流环境下老化规律研究[J]. 西南大学学报, 2015, 1:175~181
- 2 陈璞阳等. 氧化锌压敏电阻冲击老化过程中电容量变化的分析[J]. 电磁避雷器, 2014, 5: 116~121
- 3 徐乐等. 氧化锌压敏电阻劣化前后动态特性研究[J]. 电磁避雷器, 2014, 4: 132~138
- 4 王振林, 李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009