

# **氧化锌压敏瓷及其在 电力系统中的应用**

陈志清 谢恒堃

水利电力出版社

## 前 言

氧化锌电压敏陶瓷(以下简称压敏瓷)是近二十年发展起来的新型电压敏感材料,它具有优异的非线性电压-电流特性(或称非欧姆特性)和吸收能量的能力,在电子线路和电力系统的过电压保护中得到广泛的应用。用氧化锌压敏瓷制作的电力避雷器,具有无间隙、保护特性优、过电压能量的吸收能力大、耐污秽特性好、结构简单和运行可靠等优点,已成为当今避雷器的主流。为此,很有必要对氧化锌压敏瓷的知识作比较全面的了解。本书主要依据国内外公开发表的文献资料对氧化锌压敏瓷的显微结构、宏观特性、制造工艺及氧化锌避雷器的应用作了较为全面的介绍。

本书共六章。第一章,简单介绍了材料的压敏性、氧化锌压敏瓷的发展过程和应用领域;第二章,从显微结构的角度阐明氧化锌压敏瓷产生非欧姆特性的物理本质;第三章,着重讨论了氧化锌压敏瓷的电压-电流特性、介电特性、耐过电压特性和长期荷电老化特性;第四和第五章,分析了成瓷过程中所发生的物理、化学变化,以及制造过程中影响材料性能的各种因素;最后,第六章介绍了氧化锌避雷器的特性、主要电气参数及应用。

本书由西安交通大学刘辅宜副教授和余存仪副教授审稿,对本书稿提出了很多宝贵意见。编者在此对他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中不妥及错误之处在所难免,恳切希望读者批评指正。

编 者

1991年3月

# 目 录

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 前 言                                      |     |
| 第一章 概述                                   | 1   |
| 第一节 压敏性                                  | 1   |
| 第二节 压敏材料                                 | 4   |
| 第三节 氧化锌压敏瓷                               | 9   |
| 第二章 氧化锌压敏瓷的显微结构                          | 13  |
| 第一节 晶相                                   | 13  |
| 第二节 晶界                                   | 33  |
| 第三节 气孔                                   | 38  |
| 第三章 氧化锌压敏瓷的电气特性                          | 40  |
| 第一节 电压-电流特性                              | 40  |
| 第二节 介电特性                                 | 54  |
| 第三节 耐过电压特性                               | 59  |
| 第四节 长期荷电老化特性                             | 69  |
| 第四章 氧化锌压敏瓷的形成机理                          | 82  |
| 第一节 液相烧结                                 | 82  |
| 第二节 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 二元瓷的形成机理 | 88  |
| 第三节 典型的氧化锌压敏瓷的形成机理                       | 97  |
| 第五章 氧化锌压敏瓷的制造工艺                          | 109 |
| 第一节 配方                                   | 109 |
| 第二节 制造工艺                                 | 125 |
| 第三节 压敏器件的低压化和高能化                         | 143 |
| 第六章 氧化锌避雷器的应用                            | 149 |
| 第一节 电力系统过电压                              | 149 |
| 第二节 氧化锌避雷器                               | 167 |
| 第三节 氧化锌避雷器的应用                            | 197 |
| 参考文献                                     | 215 |

# 第一章 概 述

## 第一节 压 敏 性

通常加在线性电阻两端的电压 ( $U$ ) 与流过它的电流 ( $I$ ) 之间的关系服从欧姆定律, 即  $U=IR$ , 其电阻  $R$  是一个常数。用电压作横坐标、电流作纵坐标 (也可以用电压做纵坐标、电流做横坐标) 作电压-电流 ( $U-I$ ) 关系曲线, 得到的是一条通过坐标原点的直线。压敏 (电压敏感的简称) 电阻则不同, 其电阻值具有对电压变化很敏感的非线性电阻特性, 即压敏性, 故其电压-电流特性是一条曲线。当外施电压低于某一临界值时, 其电阻值很高, 通过电阻的电流很小; 当外施电压达到或超过此临界值时, 其电阻值急剧下降, 电流猛然上升。

压敏电阻的电压-电流特性可近似地用下式表示

$$I = \left( \frac{U}{C} \right)^{\alpha} \quad (1-1)$$

式中  $I$  ——流过压敏电阻的电流;

$U$  ——压敏电阻两端的电压;

$C, \alpha$  ——与材料有关的常数。

$\alpha$  称为压敏电阻的电压非线性指数, 简称非线性指数, 其值总大于 1, 并  $\alpha$  值越大, 压敏性越优。 $\alpha$  值可通过测定流过电阻的电流  $I_1$  和  $I_2$  及其所对应的电压  $U_1$  和  $U_2$ , 由下式求出

$$\alpha = \frac{\lg I_1 - \lg I_2}{\lg U_1 - \lg U_2} = \frac{\lg(I_1/I_2)}{\lg(U_1/U_2)} \quad (1-2)$$

当  $I_1/I_2 = 10$  时, 上式可简化为

$$\alpha = \frac{1}{\lg(U_1/U_2)} \quad (1-3)$$

$C$  为量纲相当于欧姆的常数, 其值等于流过压敏电阻的电流为  $1A$  时, 压敏电阻两端的电压。实用上, 在电压-电流特性曲线的拐弯处, 可视压敏元件通流面积的大小, 定义电流为  $0.1 \sim$  几毫安时对应的压敏元件两端的电压为特征值, 该特征值称为压敏电压, 记为  $U_{nmA}$ 。因此, 压敏电阻的压敏特性可用非线性指数  $\alpha$  和压敏电压  $U_{nmA}$  表示。

### 一、对称和非对称的压敏特性

按照电压-电流特性曲线的形状, 压敏特性可分为对称型和非对称型两种。对称型的压敏特性曲线对坐标原点对称的, 见图 1-1(a), 其电阻值只与电压(或电流)大小有关, 而

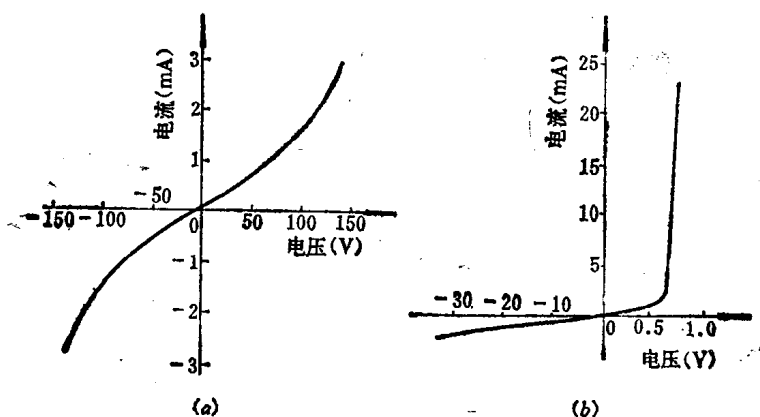


图 1-1 压敏电阻的电压-电流特性

(a) 对称的电压-电流特性; (b) 非对称的电压-电流特性

与其方向无关。而非对称型的压敏特性曲线对坐标原点是反对称的，见图1-1(b)，其电阻值与电压（或电流）的大小和方向都有关。通常，压敏电阻是利用电压-电流特性曲线的正向特性，即第一象限部分所表现的特性。

## 二、静态电阻和动态电阻

在电压-电流特性曲线上任意一点，其电压与电流的比值，称为该点的静态电阻，即  $R_s = \frac{U}{I}$ 。特性曲线上的不同点分别相应不同的静态电阻值。而电压-电流特性曲线上任意一点电压增量与该点的电流增量之比值的极限则称为该点的动态电阻，即  $R_d = \frac{du}{di}$ 。根据式(1-1)可得到任意一点静态电阻与动态电阻之间的关系，即

$$\lg I = \alpha \lg U - \alpha \lg C$$

上式两边对  $U$  微分，整理得

$$\frac{U}{I} = \alpha \frac{du}{di}$$

即

$$R_s = \alpha R_d$$

由上式可知，电压-电流特性曲线上任意一点的静态电阻值等于非线性指数与动态电阻值的乘积。从电压-电流特性可求得静态电阻  $R_s$  和非线性指数  $\alpha$  的值，用上式很容易计算出动态电阻  $R_d$  的值。

静态电阻和动态电阻是两个不同的概念。若已知压敏电阻两端的电压，要求通过压敏电阻的电流，就应该用相应的静态电阻计算。若在压敏电阻工作点上叠加一个电流，而求其电压的变化时，则应该用工作点上相应的动态电阻计算。

## 第二节 压敏材料

压敏材料的历史是自1835年迈克 (Munk) 发现碳化硅 ( $\text{SiC}$ ) 的压敏特性开始的, 19世纪后半叶又陆续地发现其他一些材料, 如硒 ( $\text{Se}$ )、氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 也具有这种特性。起初, 只是利用它们的单向导电性制成整流器, 1930年将碳化硅制成碳化硅阀片用于避雷器, 直到第二次世界大战后, 随着各种半导体元件的出现和发展, 压敏材料的实用价值才真正为人们所认识, 广泛地制成各种浪涌 (超过正常工作电压的异常电压, 也称过电压) 吸收器, 用作设备的稳压、触点消弧和瞬态过电压保护。

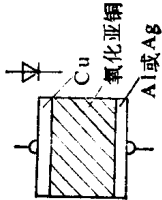
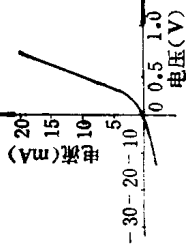
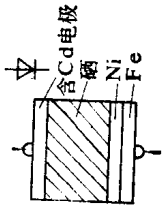
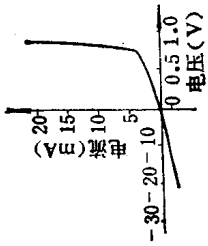
表1-1列出各种压敏材料制成的压敏电阻器的导电机理、物理结构和压敏特性。

按导电机理的不同, 压敏材料可分为三种类型。

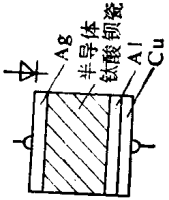
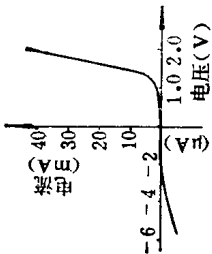
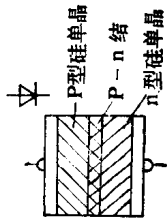
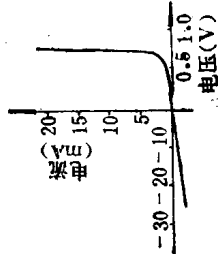
### 一、利用金属与半导体接触, 或半导体与半导体接触的压敏材料

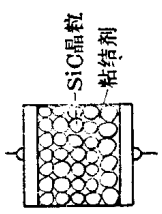
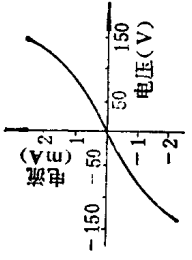
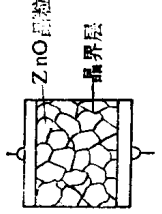
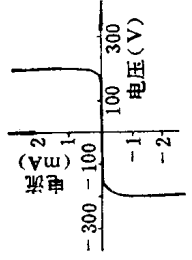
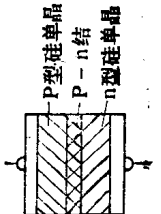
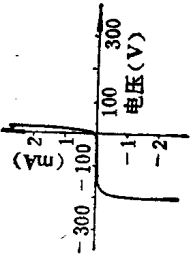
这类压敏材料的压敏特性起因于金属与半导体, 或半导体与半导体 (如氧化亚铜、硒、硅和钛酸钡等) 接触所形成的空间电荷阻挡层。这种空间电荷阻挡层的导电是有方向性的。对于金属与半导体接触而形成的压敏电阻器, 当金属侧 (非欧姆电极侧) 接电源正极时, 对于半导体与半导体接触的压敏电阻器, 当p区接电源正极时, 其空间电荷阻挡层能通过较大的电流, 并且电流随电压的增加而急剧地增加 (称为正向特性)。反之, 当金属侧或p区接电源负极时, 则电流很小 (称为反向特性)。这也正是其电压-电流特性是非对称的原因。这类压敏电阻器属面结型, 非线性指数较小,

表 1-1 各种压敏电阻器的导电机理、物理结构和压敏特性

| 种 类           | 导 电 机 理      | 物 理 结 构                                                                           | 电 压 - 电 流 特 性                                                                     | 压敏电压<br>(V) | 非线性指数 |
|---------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------|
| 氧化亚铜<br>压敏电阻器 | 金属-半导体<br>接触 |  |  | 0.4~0.6     | 5~10  |
| 硒压敏电<br>阻器    | 金属-半导体<br>接触 |  |  | 0.9~1.1     | 5~10  |

续表

| 种 类      | 导 电 机 理  | 物 理 结 构                                                                           | 电 压-电 流 特 性                                                                       | 压 敏 电 压<br>(V) | 非 线 性 指 数 |
|----------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------|
| 钛酸钡压敏电阻器 | 金属-半导体接触 |  |  | 1~3            | 3~20      |
| 硅压敏电阻器   | P-n结正向特性 |  |  | 0.6~0.8        | 12~20     |

|          |                  |                                                                                                                    |                                                                                   |       |     |
|----------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|
| 碳化硅压敏电阻器 | SiC 晶粒表面的氧化膜的接触  |  <p>SiC晶粒<br/>粘结剂</p>            |  | 8~数万  | 3~9 |
| 氧化锌压敏电阻器 | ZnO 晶粒-晶界层-ZnO晶粒 |  <p>ZnO晶粒<br/>晶界层</p>            |  | 50~数万 | >50 |
| 齐纳二极管    | P-n 结反向特性        |  <p>P型硅单晶<br/>P-n结<br/>n型硅单晶</p> |  | 5~200 | 100 |

压敏电压低。它们通常用来制作小电流的浪涌吸收器，例如用在微电机中抑制整流子换向时产生的火花电压和消除噪声等。

## 二、利用晶粒表面氧化膜的接触电阻的碳化硅压敏瓷

碳化硅压敏瓷是在碳化硅 ( $\text{SiC}$ ) 粉末中加入适量的碳 ( $\text{C}$ )、金属氧化物和粘结剂，经混合、成型后，在还原气氛中烧结而成。碳化硅压敏瓷之所以具有非线性，是因为二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 扩散在  $\text{SiC}$  晶粒表面形成一层氧化膜，其厚度约  $0.1\mu\text{m}$ ，当加在晶粒上的电压不大时，其电阻率可达  $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ ，比  $\text{SiC}$  晶粒本身的电阻率 (约  $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ ) 大得多，于是在  $\text{SiC}$  晶粒之间形成一个高阻的接触层，外加电压主要降在接触层上。当外施电压增加时，越过接触层的电子增多，使接触层的电阻下降，即产生了电阻的非线性。碳化硅压敏瓷属体型压敏材料，具有对称的电压-电流特性。改变电阻器的厚度和电极面积，可以控制压敏电压和容许通过电流的大小。因此，压敏电压的范围宽，从  $8\text{V}$  直到数万伏，而且通流能力 (或能量吸收能力) 比较大。碳化硅压敏瓷广泛地应用在触点消弧、电话交换机和阀型避雷器中。它的缺点是非线性指数低， $\alpha$  约为  $3 \sim 9$ 。

## 三、利用晶界特性的氧化锌压敏瓷

氧化锌压敏瓷是在氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ) 粉末中加入微量的氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、三氧化二钴 ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )、二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ )、三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 和三氧化二铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 等添加物，经过混合、成型后在高温下烧结而成的烧结体。它是由  $n$  型半导体的  $\text{ZnO}$  晶粒和含杂质偏析的晶界所构成的多晶结构，其非线性起因于陶瓷的晶界特性。氧化锌压敏瓷也属体型压敏材料，其电压-电流特性对称、压敏电压和通流能力可以控制，

更可贵的是它有很高的非线性指数,  $\alpha > 50$ , 可与齐纳二极管相媲美。因此, 它兼备了非线性指数高、通流能力大的优点, 发展极为迅速, 现已成为当今压敏材料中的一个重要分支。

### 第三节 氧化锌压敏瓷

随着各种半导体元件陆续地出现和迅速发展, 从真空管到晶体管, 又从晶体管发展到电子元件的集成, 并且集成的规模也越来越大。在电子设备中, 由于浪涌造成半导体元件误动作、特性劣化、甚至损坏, 因此, 迫切需要动作电压低、电压-电流特性非线性好的浪涌吸收器, 用以保护半导体元件。而曾经广泛使用的碳化硅、硒和硅等压敏电阻器, 因其非线性差, 且不能正确控制起始动作电压, 故不能满足新技术发展的需要。在这种情况下, 1968年日本松下电器公司首先研制成功氧化锌压敏瓷<sup>[1]</sup>。

氧化锌压敏瓷的研制过程大致可分为三个阶段。

第一个阶段是面结型氧化锌压敏电阻的开发阶段。在开发之初, 对新元件的初步构思是:

(1) 其基本原理是利用金属-半导体接触的电压-电流特性的非线性, 以获得低的压敏电压;

(2) 材料类型采用多晶半导体瓷, 因为多晶半导体瓷生产成本低, 便于大批量生产, 性能容易控制;

(3) 选择氧化锌作原料, 因氧化锌价格低廉、烧结性能好、电阻值容易控制;

(4) 电极材料选用烧渗银电极, 因其工艺简便。

经过试验, 制成了面结型氧化锌压敏电阻器, 其非线性

指数  $\alpha$  为12~20, 压敏电压范围为1~7V。

第二阶段是体型氧化锌压敏瓷的发现。通常, 银电极是在低于银的熔点温度(960℃)下进行烧渗, 由于电炉故障, 使烧渗温度高达1000℃, 后来对1000℃高温烧渗银电极的氧化锌压敏电阻器进行试验, 发现一些异常现象: 其压敏电压很高, 约达300V, 为正常值的100倍; 整流性消失; 压敏电压与元件厚度成正比; 烧结体由原来茶色变成黄色。通过对这些异常现象的分析, 认为这是由于银浆中的玻璃成分(Bi和Mn等), 在高温下通过烧结体的晶界扩散到晶体的内部, 造成晶界的电阻值高于ZnO晶粒的电阻值。由此便发现了体型的氧化锌压敏瓷。

第三阶段是对添加物的作用进行系统的试验研究。从偶然发现的扩散效应到系统地对添加物的种类、数量及配方和烧成条件的试验研究, 弄清各种添加物的基本作用, 有目的地选择配方和工艺, 以便得到期望的不同性能的氧化锌压敏瓷。

如前所述, 氧化锌压敏瓷具有如下优点:

- (1) 非线性指数高 ( $\alpha > 50$ );
- (2) 吸收能量的能力大 (能量容量可达240J/cm<sup>3</sup>);
- (3) 压敏电压和能量吸收的能力可以在很大的范围内加以控制;

- (4) 原料比较低廉、性能容易控制、便于大批生产。

因此, 氧化锌压敏瓷在各个领域迅速地得到应用。

首先制成100~400V用氧化锌压敏电阻器, 这种压敏电阻器主要用作电视机垂直偏转回路的晶体管保护。由于引入新的添加物和改进制造技术, 使得压敏电阻器的吸收过电压能量的能力大为提高, 成功地研制出浪涌保护的专用元件

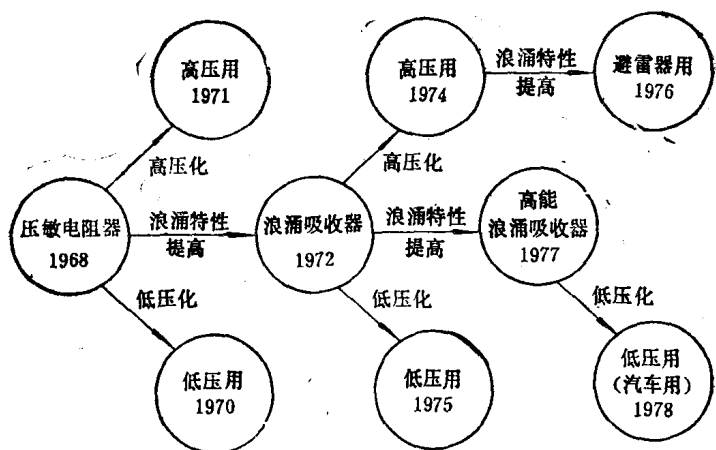


图 1-2 氧化锌压敏瓷应用的发展过程

表 1-2 氧化锌压敏瓷的应用

| 作 用      | 应 用 举 例                                |
|----------|----------------------------------------|
| 用作稳压     | 电视接收机、阴极射线管应用装置、 $x$ 射线装置、粒子加速装置、监控电视机 |
| 用作浪涌保护元件 | 起重机、升降机、数控车床、车辆马达、载波机、发射机、复印机、电话机      |
| 用作浪涌保护装置 | 电力避雷器、发电机灭磁保护装置、铁道系统防雷装置               |

——氧化锌浪涌吸收器。与此同时,逐步地制订出关于氧化锌浪涌吸收器特性的试验方法、标准及其使用方法,使浪涌吸收器技术日趋完善。随着基础研究的不断深入,新配方和新工艺的开发,使氧化锌压敏电阻器的应用范围进一步向低压、高压和高能领域发展,见图1-2。至今,氧化锌压敏瓷的应

用范围，从集成电路直流电压5V到变电站交流电压750kV，吸收能量从1J到数百kJ，所抑制的过电压包括雷电过电压、操作过电压、静电放电及噪声脉冲等，并广泛地用在电力系统和电子线路中，作为稳压和瞬态过电压保护，见表1-2。可以预料，随着氧化锌压敏瓷的性能提高和应用技术的开发，它的应用将更加广阔。

## 第二章 氧化锌压敏瓷的显微结构

氧化锌压敏瓷的特性与它的显微结构有密切的关系。所谓显微结构,包括一般所指的陶瓷的相组成、各相的形态及分布、晶粒大小、结晶特性,以及陶瓷的高次构造,如晶界结构、晶格缺陷、界面态等。研究氧化锌压敏瓷的显微结构,掌握显微结构与性能之间的关系,对评价压敏瓷的质量,改进它的配方和工艺,提高其性能,以及指导研究和开发新材料,都有非常重要的实际意义。

按所加入添加物的不同,工业用的氧化锌压敏瓷可分为两大类:一类是添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 等的氧化锌压敏瓷,称为 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 系(简称Bi系);另一类是添加 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 等的 $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3$ 系(简称Pr系)。试验表明,这二类氧化锌压敏瓷具有相同的基本显微结构,都是由n型半导体的 $\text{ZnO}$ 晶粒和含杂质偏析的晶界所构成的多晶结构。下面主要以Bi系氧化锌压敏瓷为例进行讨论。

### 第一节 晶 相

氧化锌压敏瓷是一种多相陶瓷,主要的晶相包括:固溶有Co和Mn的氧化锌相,富 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的晶间相,固溶有Co、Mn和Cr的尖晶石相。此外,还存在气孔。

#### 一、氧化锌相

氧化锌相是氧化锌压敏瓷的主晶相,其晶格结构、点缺

陷及晶粒大小，对压敏瓷的性能有很大的影响。

### (一) 晶格结构与点缺陷

氧化锌晶体属于六方晶系，其结构为纤锌矿型，分子结合的类型介于离子键与共价键之间。晶格常数 $a=0.3243\text{nm}$ ， $c=0.5195\text{nm}$ ， $d(\text{Zn}-\text{O})=0.194\text{nm}$ ， $c$ 轴方向有极性。配位数为4:4，锌原子和氧原子各自按六方密堆积方式排列，而每一个锌原子位于四个相邻的氧原子所形成的四面体间隙中，但只占据其中半数的氧四面体间隙，氧原子的排列情况与锌原子相同，如图2-1所示。

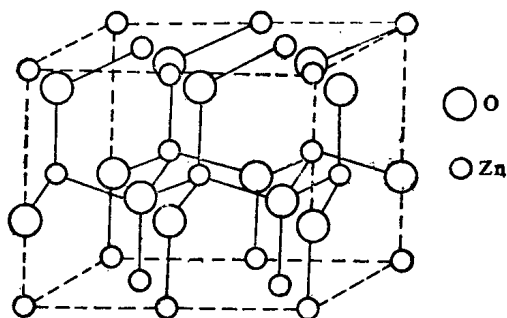


图 2-1 氧化锌的晶体结构

氧化锌晶粒中存在两种点缺陷——本征缺陷和杂质缺陷。这些缺陷的存在破坏了晶体中质点的有序排列，对晶体的性质，如导电性、扩散和烧结等有很大的影响。

#### 1. 本征缺陷

本征缺陷是指ZnO晶粒中的热缺陷。在晶体结构中，组成该晶体的质点（主要是原子或离子）是在空间按一定方式有规律地周期性排列的。当晶体的温度高于绝对零度时，晶体中一部分原子由于热运动离开原来的平衡位置，就在晶格