

氧化锌压敏陶瓷几何效应的统计法研究*

李盛涛 刘辅宜 贾广平[†]
(西安交通大学电气工程学院 西安 710049)
[†](西安无线电二厂 西安 710015)

摘 要

本文实验研究了 ZnO 压敏陶瓷击穿、非线性指数 α 和脉冲大电流冲击后击穿场强 E_{1mA} 变化率的几何效应。对 ZnO 晶粒尺寸的统计分析表明它基本服从正态分布。建立了微观结构模型, 计算机模拟得到的击穿几何效应规律与实验规律相同。临界厚度 d_c 与方差 σ^2 和平均晶粒尺寸 μ 的乘积成正比。

关键词 ZnO 陶瓷, 几何效应, 微观结构

1 引言

氧化锌压敏陶瓷材料具有非欧姆特性优良、通流容量大等优点, 广泛应用于电子线路和电力系统^[1,2], 其击穿场强 E_{1mA} 是最重要的特性参数之一^[3]。氧化锌压敏陶瓷优良的非欧姆特性来源于晶界效应。人们普遍接受的观点是单个晶界的击穿电压为常数, 击穿场强 E_{1mA} 是单位厚度的晶界数与单个晶界击穿电压的乘积^[4~6]。我们发现击穿场强随试样厚度变化; 采用从两面逐渐磨薄试样的方法, 证实了几何效应是 ZnO 压敏陶瓷的固有特性; 实验发现, 几何效应主要起源于晶粒尺寸的不均匀性和形状的不规整性^[7,8]。

本文在研究 ZnO 压敏陶瓷击穿的几何效应的基础上, 进一步研究了非线性指数 α 和脉冲大电流冲击后击穿场强 E_{1mA} 变化率的几何效应。在统计分析晶粒尺寸的基础上, 建立了微观结构模型, 计算机模拟得到了与实验规律相同的几何效应规律, 进一步从理论上证实了几何效应起源于晶粒尺寸的不均匀性。

2 实验

2.1 试样

研究 ZnO 压敏陶瓷击穿场强 E_{1mA} 和非线性指数 α 几何效应的试样共三种, 它们分别是: 具有低击穿场强的 L 试样, 原始尺寸为 $\phi 14.0 \times 1.71 \text{mm}$; 中击穿场强的 M 试样为商用产品, 原始尺寸为 $\phi 7.42 \times 0.705 \text{mm}$; 高击穿场强的 H 试样也为商用产品, 原始尺寸为 $\phi 7.41 \times 1.98 \text{mm}$ 。研究脉冲大电流冲击后击穿场强 E_{1mA} 变化率 $\Delta E_{1mA}/E_{1mA}$ 的几何效应的试样是直接烧制的、不同厚度的、直径为 0.741mm 瓷片, 经环氧粉末包封而成。

2.2 测试

从两面磨薄试样、烧制银电极、测量不同厚度时试样的击穿电压, 即流过试样的直流电流为 1mA 时试样两端的电压, 除了原始试样的厚度包括了电极厚度外, 其它厚度都是光片厚度。非线性指数 α 是分别测出电流为 0.1mA 、 1mA 时的电压 $V_{0.1mA}$ 、 V_{1mA} 计算得出

* 1996年8月28日收到初稿, 10月28日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59507005)

的. 采用波形为 $8/20\mu\text{s}$ 、电流幅值为 125A 的脉冲大电流冲击试样两次, 间隔 5min , 在冲击后 $1\sim 2\text{h}$ 内测量其反向击穿电压 $V_{1\text{mA}}$, 从而计算出击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$.

2.3 微观分析

将试样磨平抛光, 氢氟酸腐蚀, 清洗, 烘干. 在金相显微镜上观测、拍摄试样微观形貌. 晶粒实际上不是正多边形, 故看作椭圆形, 测量显微照片上每个 ZnO 晶粒的长轴长度 (简称长度), 测量个数不少于 150.

3 实验结果

3.1 击穿场强的几何效应规律

三种试样的击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ (即单位厚度的击穿电压) 与厚度 d 的关系曲线如图 1 所示. 可以看到, 无论高击穿场强的试样, 还是低击穿场强的试样, 在某一厚度 d_c 时, 击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 存在明显的转折, 即都表现出几何效应.

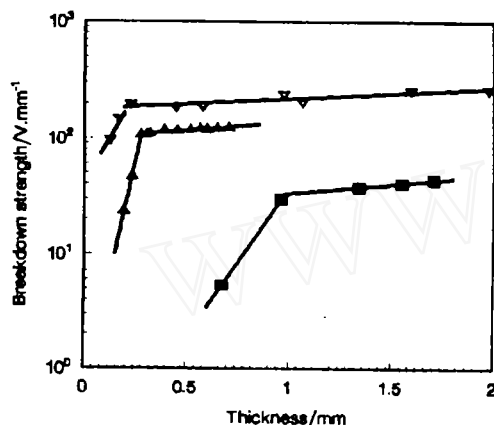


图 1 氧化锌压敏陶瓷击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 随厚度 d 的变化规律

Fig.1 Thickness dependence of the breakdown strength for three types of ZnO varistors.

▽: Sample H; △: Sample M; ■: Sample L

在临界厚度附近, 当低于临界厚度 d_c 时, 击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 与厚度 d 满足下列关系

$$\ln E_{1\text{mA}} = a_1 + b_1 d \quad (1)$$

高于临界厚度 d_c 时, 击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 与厚度 d 满足下列关系

$$\ln E_{1\text{mA}} = a_2 + b_2 d \quad (2)$$

从图 1 中可以直观地看到, 三种试样击穿场强的几何效应规律相同. 随着材料击穿场强的降低, 斜率 b_1 呈下降趋势, 即低于临界厚度 d_c , 厚度对击穿场强的影响随着材料击穿场强的增大而加强; 随着材料击穿场强的降低, 斜率 b_2 却不断增大, 即高于临界厚度 d_c , 厚度对击穿场强的影响随着材料击穿场强的增大而减弱.

3.2 非线性指数 α 的几何效应规律

图 2 是 H 试样的非线性指数 α 随厚度 d 的变化规律. 可以清楚地看到, 与击穿场强的几何效应类似, 在临界厚度 d_c 时, 非线性指数 α 存在明显的转折, 可以用式 (1) 和式 (2) 的形式表示. M 和 L 试样同样具有类似的规律.

3.3 脉冲大电流冲击后击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 的几何效应规律

图 3 是脉冲大电流冲击后击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 随厚度 d 的变化规律, 与击穿场强的几何效应规律类似. 当 $d < 0.8\text{mm}$ 时, 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 随着厚度 d 的增加呈指数函数下降. 但是, 在厚度为 0.8mm 处, 下降速度变缓, 出现转折. 当厚度 $> 2\text{mm}$ 后, 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 几乎不随厚度 d 下降, 维持在 0.46% . 击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 随厚度 d 的变化规律, 可以分成三个区域: 陡变区 (如 $d \leq 0.8\text{mm}$)、缓变区 (如 $0.8\text{mm} < d < 2\text{mm}$) 和恒定区 (如 $d \geq 2\text{mm}$). 与小电流区特性参数击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 和非线性指数 α 的几何效应相比, 大电流区特性参数变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 的几何效应有其特殊性. 尽管如此, 从总的变化趋势来看, 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 仍然可以用式 (1) 和式 (2) 的形式表示, 如图 3 所示, 只

是该临界厚度 ($d_c=1.1\text{mm}$) 大于击穿场强和非线性指数的临界厚度 (0.2mm). 这说明脉冲大电流冲击后击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 对厚度 d 的依赖性更强.

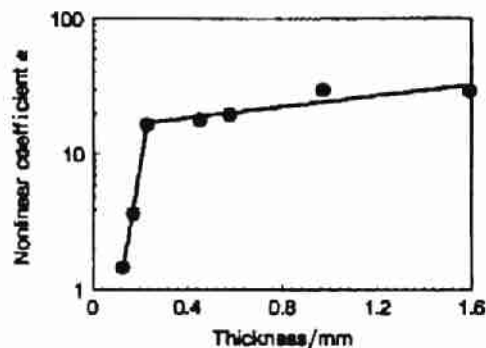


图 2 H 试样的非线性指数 α 随厚度 d 的变化规律

Fig.2 Thickness dependence of nonlinear coefficient α for sample H

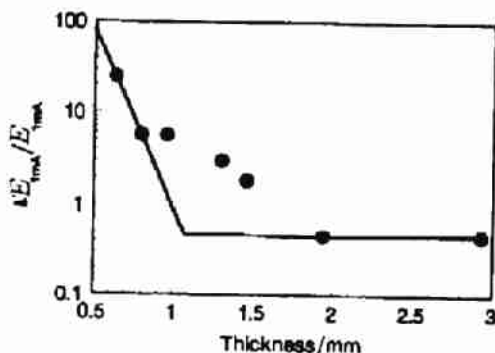


图 3 脉冲大电流冲击后击穿场强 $E_{1\text{mA}}$ 变化率 $\Delta E_{1\text{mA}}/E_{1\text{mA}}$ 随厚度 d 的变化规律

Fig.3 Thickness dependence of change in breakdown strength due to current impulse

4 分析与讨论

4.1 氧化锌压敏陶瓷的微观结构和晶粒尺寸分布

图 4 是 H 试样的光学显微照片. 可以看到, ZnO 晶粒发育良好, 为正六边形, 瓷体致密, 气孔少. 从晶粒尺寸分布看, ZnO 陶瓷体是由大小不一的晶粒构成的, 这也是瓷体致密性的要求. 在 H 试样不同区域拍摄的显微照片上, 测量 ZnO 晶粒的长度, 数据量大于 150. 作 ZnO 晶粒的个数累积频率 $F_n(l)$ 与 ZnO 晶粒长度 l 的关系图, 表明基本呈直线关系, 晶粒尺寸分布基本符合正态分布.

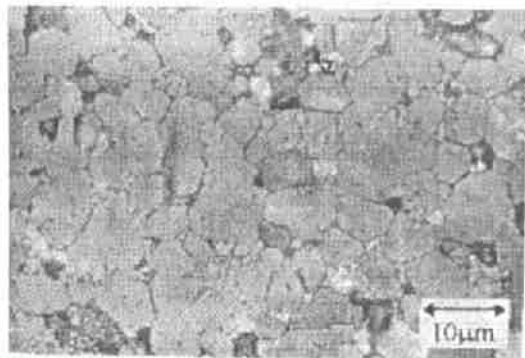


图 4 H 试样的光学显微照片

Fig.4 Optical micrograph of sample H

4.2 击穿几何效应的计算机模拟

整个陶瓷体的晶粒尺寸 l 的分布服从正态分布, 其概率密度 $f(l)$ 为

$$f(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3)$$

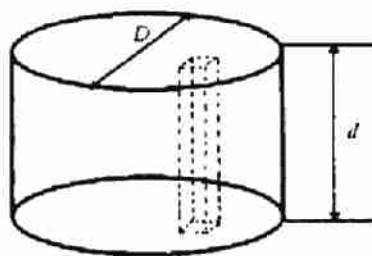


图 5 ZnO 压敏陶瓷计算模型

Fig.5 Microstructural model of ZnO varistors for computer simulation

其中, σ 为标准偏差; μ 为 l 的数学期望值, 其估计值可以通过样本分析得到.

如图 5 所示, 氧化锌压敏陶瓷电阻片的直径为 D , 高度为 d . 假定端面上的晶粒都为正方形, 且边长为 μ , 端面上的晶粒数 N 可以用下式估计

$$N = \frac{\pi D^2}{4\mu^2} \quad (4)$$

再假定这 N 个晶粒沿轴向形成 N 个晶粒串, 晶粒串的平均晶粒尺寸 \bar{l} 仍然是一个随机量, 同样服从正态分布. 因为晶粒串的平均晶粒数为 d/μ , 平均晶粒尺寸 \bar{l} 的方差应为 $\frac{\sigma^2}{d/\mu}$, 所以有^[9]

$$f(\bar{l}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \frac{\sigma}{\sqrt{d/\mu}}} \exp\left[-\frac{(\bar{l} - \mu)^2}{2 \frac{\sigma^2}{d/\mu}}\right] \quad (5)$$

平均晶粒尺寸 \bar{l} 到 $\bar{l} + \Delta(\bar{l})$ 区间的晶粒串数 $\Delta n(\bar{l})$ 可以表示为

$$\Delta n(\bar{l}) = N f(\bar{l}) \Delta \bar{l} \quad (6)$$

同时, 假定流过这些晶粒串的电流没有相互作用. 在外施电压 V 作用下, 对于 $V \geq \frac{d}{l} V_B$ 的晶粒串, 晶界击穿, 有电流流过. 流过这些晶粒串的电流 $I_i(\bar{l})$ 与电压 V 的关系可以表示为

$$V = \frac{d}{\bar{l}} B_B + I_i(\bar{l}) \frac{d}{\Delta n(\bar{l}) \mu^2} \rho_g \quad (7)$$

其中, V_B 是晶界的击穿电压, ρ_g 是晶粒电阻率.

当 $V < \frac{d}{l} V_B$ 时, 晶粒串不击穿, 本文认为电流为零. 也可以认为由晶界电阻决定, 不影响最终结果.

这样, 在外施电压 V 作用下, 总电流 I 为流过 N 个晶粒串的电流之和, 即

$$I = \sum I_i(\bar{l}) \quad (8)$$

按照一定的步长增加外施电压 V , 就可以得到一条伏安特性, 从而求得击穿电压 V_{1mA} . 再改变厚度 d , 就可以得到击穿场强 E_{1mA} 与厚度 d 的关系. 根据实测 H 试样和 M 试样的晶粒尺寸分布得到的平均晶粒尺寸 μ 和方差 σ^2 , 即 H 试样的平均晶粒尺寸 μ 为 $7.45\mu\text{m}$, 方差 σ^2 为 $7.18\mu\text{m}^2$; M 试样的平均晶粒尺寸 μ 为 $10.5\mu\text{m}$, 方差 σ^2 为 $22.7\mu\text{m}^2$, 设定试样的直径 $D=7.40\text{mm}$, 计算机模拟得到的击穿场强 E_{1mA} 随厚度 d 的变化如图 6 所示, 与实验得到的击穿几何效应相同. 这说明本文建立的模型和假定条件用于模拟击穿场强 E_{1mA} 的击穿几何效应是合理的.

另外, 晶粒串的平均晶粒尺寸 \bar{l} 的方差为 $\frac{\sigma^2}{d/\mu}$, 平均晶粒尺寸 μ 和 σ^2 是固定的, 改变试样厚度 d 就是改变方差 $\frac{\sigma^2}{d/\mu}$, 概率密度的最大值 $f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \frac{\sigma}{\sqrt{d/\mu}}}$, 如果增大试样厚度 d , $f(\mu)$ 随之增大, 即 \bar{l} 的分布越集中, 因此, 几何效应源于方差 $\frac{\sigma^2}{d/\mu}$ 随厚度 d 成反比变化. 当 $\frac{\sigma^2}{d/\mu} > c$ 时, 击穿场强 E_{1mA} 与厚度 d 的关系满足式 (1), 反之满足式 (2), 因此击穿场强的几何效应的临界厚度 d_c 可由下式求得

$$\frac{\sigma^2}{d_c/\mu} = c$$

即

$$d_c = A\sigma^2\mu \quad (9)$$

其中, A 是常数, σ^2 是 ZnO 晶粒尺寸的方差, μ 是平均晶粒尺寸, 图 7 是临界厚度 d_c 与方差 σ^2 和平均晶粒长度 μ 的乘积的关系。

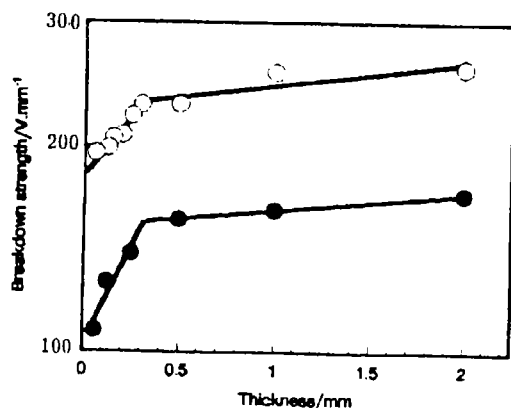


图 6 计算机模拟得到的击穿场强 E_{1mA} 与厚度 d 的关系曲线

Fig.6 Thickness dependence of the breakdown strength E_{1mA} through computer simulation

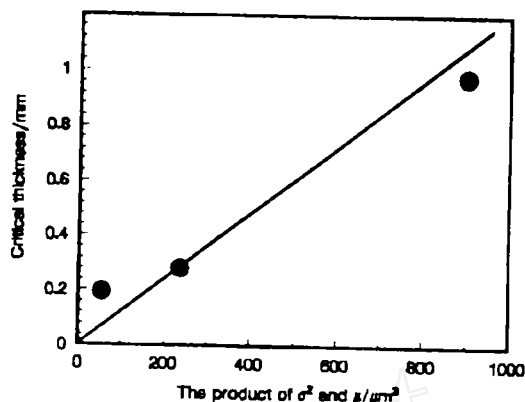


图 7 临界厚度 d_c 与方差 σ^2 和平均晶粒长度 μ 的乘积的关系

Fig.7 The relation between critical thickness d_c and the product of variance σ^2 and average length μ of ZnO grains

通过对击穿、非线性指数和脉冲大电流冲击后击穿场强 E_{1mA} 变化率 $\Delta E_{1mA}/E_{1mA}$ 的几何效应的实验研究和计算机模拟研究, 得到了 ZnO 压敏陶瓷几何效应直接决定于晶粒尺寸分布, 是众多 ZnO 晶粒和晶界组成的压敏单元群体行为的宏观体现。

5 结论

氧化锌压敏陶瓷的击穿场强 E_{1mA} 、非线性指数 α 和脉冲大电流冲击后击穿场强变化率 $\Delta E_{1mA}/E_{1mA}$ 与厚度 d 的关系呈现几何效应。建立了微观结构模型, 计算机模拟结果表明几何效应是 ZnO 压敏陶瓷的固有特性, 主要起源于晶粒尺寸的不均匀性。临界厚度 d_c 与方差 σ^2 和平均晶粒长度 μ 的乘积成正比。

参 考 文 献

- 1 Levinson L M, Philipp H R. *IEEE Trans. Parts Hybrids Packing*, 1977, **PHP-13** (3): 338.
- 2 Mahan G D, Levinson L M, Philipp H R. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50** (4): 2799.
- 3 Levinson L M, Philipp H R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, **65** (4): 639.
- 4 Wong J. *J. Appl. Phys.*, 1976, **47** (11): 4971.
- 5 Kemenade J T C, Eijndhoven R K. *J. Appl. Phys.*, 1979, **50** (2): 938.
- 6 Krivanek O L, Williams P. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, **34** (11): 805.
- 7 李盛涛, 刘辅宜, 贾广平. 西安交通大学学报, 1996, **30** (11): 58.
- 8 Li Shengtao, Liu Fuyi, Jia Guangping, Ohki Yoshimichi. *T. IEE Japan*, 1966, **116-A**(12): 1146.
- 9 浙江大学数学系高等教学教研组. 概率论与数理统计. 人民教育出版社, 1979. 215.

A Study on Dimensional Effect of ZnO Varistors by Means of Statistics

LI Shengtao LIU Fuyi JIA Guangping[†]

(School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China)

[†](Xi'an Radio Factory No.2 Xi'an 710015 China)

Abstract

The dimensional effects of breakdown strength, nonlinear coefficient and change in breakdown strength due to current impulse were experimentally studied. The distribution of ZnO grain size was statistically analyzed, which was obtained to be normal distribution. A microstructure model was proposed. The thickness dependence of the breakdown strength E_{1mA} obtained by means of computer simulation is the same as experimental one. The critical thickness d_c is proportional to the product of variance σ^2 and average length μ of ZnO grains.

Key words ZnO ceramics, dimensional effect, microstructure