



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102103166 A

(43) 申请公布日 2011.06.22

(21) 申请号 201010566246.7

(22) 申请日 2010.11.30

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路 28 号

(72) 发明人 李建英 赵学童 李盛涛

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 陆万寿

(51) Int. Cl.

G01R 27/02(2006.01)

G01R 27/26(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 8 页

### (54) 发明名称

一种用于 ZnO 压敏电阻性能评价的无损检测方法

### (57) 摘要

本文公开了一种用于 ZnO 压敏电阻性能评价的无损检测方法, ZnO 压敏电阻的性能通常是通过对小电流特性、非线性系数、电位梯度的测试来评价。本发明是通过使用介电谱对 ZnO 压敏电阻的介电性能进行测量的方法, 从介电损耗以及其微观结构缺陷活化能的观点来评价 ZnO 压敏电阻性能的好坏。本发明是一种无损伤的测量, 不仅可以用于评价 ZnO 压敏电阻性能的优劣, 还可以对其配方和制作过程的优化有一定指导意义。

1. 一种用于 ZnO 压敏电阻性能评价的无损检测方法,其特征在于,

1) 对 ZnO 压敏电阻试样测量的温度范围为  $-160^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,从低温到高温以  $10^{\circ}\text{C}$  或  $20^{\circ}\text{C}$  为一个间隔对试样进行一次测量;在同一个温度下的频率测量范围为  $0.1\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$ ,通过宽频介电谱测试系统以 1.5 倍的比例从高频到低频进行介电性能测量;

2) 选择参数对 ZnO 压敏电阻性能进行表征,这些参数分别为介电损耗、复模量、复阻抗和电导率;

3) 通过测得数据以介电损耗  $\tan \delta$  为纵坐标,频率为横坐标,得到介电损耗值在不同温度下随频率的变化关系,检测到  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$  以上有新的损耗峰移入平面,再取不同温度下的损耗峰值,按 Arrhenius 公式计算出各个峰值对应的活化能值,其中低温高频和低温低频峰分别对应的值为  $0.20 \sim 0.30\text{eV}$ ,  $0.30\text{eV} \sim 0.40\text{eV}$ ,高温峰对应值  $0.65 \sim 0.75\text{eV}$ ;

4) 通过测得数据以复模量  $M''$  为纵坐标,频率为横坐标,得到复模量值在不同温度下随频率的变化关系,再取不同温度下的复模量峰值,按 Arrhenius 公式计算出各个峰值对应的活化能值,其中低温高频和低温低频峰分别对应值  $0.20 \sim 0.30\text{eV}$ ,  $0.30\text{eV} \sim 0.40\text{eV}$ ,高温高频和高温低频峰分别对应值为  $0.65 \sim 0.75\text{eV}$ ,  $0.80\text{eV} \sim 0.95\text{eV}$ ;

5) 通过测得数据以复阻抗  $Z''$  为纵坐标,频率为横坐标,得到复阻抗值在不同温度下随频率的变化关系,再取不同温度下的复阻抗峰值,按 Arrhenius 公式计算出该峰值对应的活化能值为  $0.80 \sim 0.95\text{eV}$ ;

6) 通过测得数据以电导率  $\sigma'$  为纵坐标,频率为横坐标,得到电导率值在不同温度下随频率的变化关系,再取不同温度下  $0.1 \sim 10\text{Hz}$  处电导率值,按 Arrhenius 公式计算出类直流电导对应的活化能值  $0.80 \sim 0.95\text{eV}$ ;

7) 对表征 ZnO 压敏电阻性能的不同参数进行比较,首先,检测到损耗谱中存在三个松弛峰,其中高温峰对应活化能为  $0.65 \sim 0.75\text{eV}$ ,其次,在模量谱中检测到四个松弛峰,其中复模量高温低频峰和复阻抗松弛峰对应的活化能值与类直流电导活化能值大小一致,在  $0.80 \sim 0.95\text{eV}$ 。

## 一种用于 ZnO 压敏电阻性能评价的无损检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于评价 ZnO 电阻性能优劣的无损检测方法,特别涉及一种结合 ZnO 压敏电阻介电谱松弛过程的评价方法。

### 背景技术

[0002] 评价 ZnO 压敏电阻性能优劣的常用方法是对其小电流特性、非线性特性、电位梯度进行测量,但即使 ZnO 压敏电阻的小电流特性、电位梯度、非线性系数等电性能满足产品要求,这种 ZnO 压敏电阻也不一定能够很好的被利用,往往由于受到大电流冲击或者通流时发热量太大而引起爆炸、火灾等。因此,就需要有更好的测试方法来对 ZnO 压敏电阻性能的优劣进行表征。

[0003] 目前,关于对 ZnO 压敏电阻进行介电谱测试的研究主要集中在对其缺陷种类的分析以及其松弛机制上,而通过从 ZnO 压敏电阻高温损耗峰的存在与否以及不同温度下其缺陷结构松弛活化能的大小来表征其性能优劣的公开报道还未见到。如果表征 ZnO 压敏电阻介电性能的参数或者复平面选择不当就会影响到对其性能优劣的评价。

### 发明内容

[0004] 本发明的提供一种用于 ZnO 压敏电阻性能评价的无损检测方法,可以更加准确的从微观角度对 ZnO 压敏电阻性能的优劣进行评判,并与传统的评判方法有一定的一致性,可以相互补充验证。

[0005] 为达到以上目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0006] 1) 对 ZnO 压敏电阻试样测量的温度范围为  $-160^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ,从低温到高温以  $10^{\circ}\text{C}$  或  $20^{\circ}\text{C}$  为一个间隔对试样进行一次测量;在同一个温度下的频率测量范围为  $0.1\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$ ,通过宽频介电谱测试系统以 1.5 倍的比例从高频到低频进行介电性能测量;

[0007] 2) 选择参数对 ZnO 压敏电阻性能进行表征,这些参数分别为介电损耗、复模量、复阻抗和电导率;

[0008] 3) 通过测得数据以介电损耗  $\tan \delta$  为纵坐标,频率为横坐标,得到介电损耗值在不同温度下随频率的变化关系,检测到  $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$  以上有新的损耗峰移入平面,再取不同温度下的损耗峰值,按 Arrhenius 公式计算出各个峰值对应的活化能值,其中低温高频和低温低频峰分别对应的值为  $0.20 \sim 0.30\text{eV}$ ,  $0.30\text{eV} \sim 0.40\text{eV}$ ,高温峰对应值  $0.65 \sim 0.75\text{eV}$ ;

[0009] 4) 通过测得数据以复模量  $M''$  为纵坐标,频率为横坐标,得到复模量值在不同温度下随频率的变化关系,再取不同温度下的复模量峰值,按 Arrhenius 公式计算出各个峰值对应的活化能值,其中低温高频和低温低频峰分别对应值  $0.20 \sim 0.30\text{eV}$ ,  $0.30\text{eV} \sim 0.40\text{eV}$ ,高温高频和高温低频峰分别对应值为  $0.65 \sim 0.75\text{eV}$ ,  $0.80\text{eV} \sim 0.95\text{eV}$ ;

[0010] 5) 通过测得数据以复阻抗  $Z''$  为纵坐标,频率为横坐标,得到复阻抗值在不同温度下随频率的变化关系,再取不同温度下的复阻抗峰值,按 Arrhenius 公式计算出该峰值对

应的活化能值为 0.80 ~ 0.95eV；

[0011] 6) 通过测得数据以电导率  $\sigma'$  为纵坐标, 频率为横坐标, 得到电导率值在不同温度下随频率的变化关系, 再取不同温度下 0.1 ~ 10Hz 处电导率值, 按 Arrhenius 公式计算出类直流电导对应的活化能值 0.80 ~ 0.95eV；

[0012] 7) 对表征 ZnO 压敏电阻性能的不同参数进行比较, 首先, 检测到损耗谱中存在三个松弛峰, 其中高温峰对应活化能为 0.65 ~ 0.75eV, 其次, 在模量谱中检测到四个松弛峰, 其中复模量高温低频峰和复阻抗松弛峰对应的活化能值与类直流电导活化能值大小一致, 约 0.80 ~ 0.95eV。

[0013] 本发明是通过选择合适的介电参数及合适的复平面对 ZnO 压敏电阻的三种试样进行介电性能分析。性能 (比如非线性和耐大电流冲击性能) 好的试样会在高温区会出现一个活化能约为 0.65 ~ 0.75eV 的损耗峰, 该峰能否在介电损耗的高温区被表征出来是衡量 ZnO 压敏电阻性能的一个重要标准。另外, 在复模量平面内, 性能好的试样在测试范围内表现出 4 个松弛过程, 其 peak4 的活化能对应着类直流电导率和复阻抗松弛峰的活化能, 并且都在 0.80 ~ 0.90eV 以上。本发明的这种测量和表征方法可以用于某一批 ZnO 压敏电阻性能的进一步评价中。

#### 附图说明

[0014] 图 1(a) 是试样 A 松弛损耗与频率的关系及其损耗峰对应的活化能。

[0015] 图 1(b) 是试样 B1 松弛损耗与频率的关系及其损耗峰对应的活化能。

[0016] 图 1(c) 是试样 B2 松弛损耗与频率的关系及其损耗峰对应的活化能。

[0017] 图 1(d) 是试样 C 松弛损耗与频率的关系及其损耗峰对应的活化能。

[0018] 图 2(a) 试样 A 模量与频率的关系以及松弛峰对应活化能。

[0019] 图 2(b) 试样 B1 模量与频率的关系以及松弛峰对应活化能。

[0020] 图 2(c) 试样 B2 模量与频率的关系。

[0021] 图 2(d) 试样 B2 模量松弛峰对应活化能的计算。

[0022]

[0023]

[0024] 图 3(a) 试样 A 电导率与频率的关系及其类直流电导活化能。

[0025] 图 3(b) 试样 B1 电导率与频率的关系及其类直流电导活化能。

[0026] 图 3(c) 试样 B2 电导率与频率的关系及其类直流电导活化能。

[0027] 图 3(d) 试样 C 电导率与频率的关系及其类直流电导活化能。

[0028] 图 4(a) 试样 A 阻抗谱与频率的关系及其松弛峰对应活化能。

[0029] 图 4(b) 试样 B1 阻抗谱与频率的关系及其松弛峰对应活化能。

[0030] 图 4(c) 试样 B2 阻抗谱与频率的关系及其松弛峰对应活化能。

[0031] 图 4(d) 试样 C 阻抗谱与频率的关系及其松弛峰对应活化能。

[0032] 下面结合附图对本发明的内容作进一步详细说明。

#### 具体实施方式

[0033] 首先, 表 1 中给出四种不同试样的小电流测试结果, 包括电位梯度  $E_{1mA}$  和非线性系

数  $\alpha$ 。

[0034] 表 1

[0035]

	Sample A	Sample B		Sample C
		B1	B2	
$E_{1mA}$	347 V/mm	281V/mm	212V/mm	154 V/mm
$\alpha$	6	47	15	71

[0036] 参照图 1, 图 2, 图 3 和图 4 所示, 各个图中出现松弛峰均以相应的 peak1, peak2, peak3 和 peak4 命名, 每个松弛峰对应的活化能都通过 Arrhenius 公式计算得出并总结在下表 2 中。

[0037] 表 2 给出了不同 ZnO 压敏电阻的松弛过程在不同的平面内表现出的性能。其中, Peak1、Peak2 是 ZnO 压敏电阻的损耗以及模量  $M''$  在低温区对应的松弛峰, 对不同的试样而言它们活化能的大小几乎一样, 它们分别对应着 ZnO 压敏电阻的本征缺陷。而 Peak3, 只有在 ZnO 压敏电阻的制备及性能都非常好的情况下才能观察得到, 即在试样 B1、B2 和 C 中被观测到, 在试样 A 中观测不到。并且该峰对应的活化能在试样 B1、B2 和 C 中几乎一样, 大约在 0.65 ~ 0.75eV 左右, 该松弛峰是否能够在介电损耗中得到体现是衡量 ZnO 压敏电阻性能优劣的一个重要标准。而对于 Peak4 只有在模量谱中才能得到体现, 并且试样 A、B、C Peak4 的活化能呈递增趋势 (老化后的 B2 有所下降)。试样 A、B、C 的类直流电导活化能和阻抗谱松弛对应的活化能与模量谱中 Peak4 在活化能的值上相对应 (因此表 2 中把类直流电导活化能及阻抗谱中的松弛活化能归结为对应 Peak4)。

[0038] 因此认为, 首先在损耗谱中出现 Peak3, 其次在模量谱中出现 Peak4 其活化能与类直流电导活化能及阻抗松弛活化能一致, 在大约 0.80 ~ 0.95eV 以上, 满足这两个评价标准的试样其性能是好的。

[0039] 按本发明评价标准判断本文中四种试样性能从好到坏依次为 C、B1、B2、A, 得出的结果与传统小电流测试的非线性系数越大试样性能越好一致。另外, 在雷电波大电流 (电流密度约 600A/cm<sup>2</sup>) 冲击试验中, 试样 A 仅能耐受冲击 10 次左右, 试样 B1 可以承受 10000 次以上的冲击, 试样 B2 已经处在老化的中后期只能再经受数十次大电流冲击, 而试样 C 在 600A/cm<sup>2</sup> 电流下老化不明显, 它可以承受约 4500A/cm<sup>2</sup> 超大脉冲电流的冲击。通过这种有损检测也进一步验证了本发明用来评价 ZnO 压敏电阻性能优劣的正确性和实用性。

[0040] 表 2

[0041]

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
$\tan\delta_A$	0.22ev	0.35ev	—	—
$\tan\delta_{B1}$	0.24ev	0.35ev	0.73ev	—
$\tan\delta_{B2}$	0.25ev	0.35ev	0.70ev	—
$\tan\delta_C$	0.22ev	0.34ev	0.72ev	—
$M_A''$	0.22ev	0.35ev	—	0.71ev
$M_{B1}''$	0.25ev	0.36ev	0.72ev	0.83ev
$M_{B2}''$	0.24ev	0.35ev	0.71ev	0.76ev
$M_C''$	0.21ev	0.34ev	0.70ev	0.94ev
$Z_A''$	—	—	—	0.73ev
$Z_{B1}''$	—	—	—	0.85ev
$Z_{B2}''$	—	—	—	0.77ev
$Z_C''$	—	—	—	0.95ev
$\sigma_A'$	—	—	—	0.74ev
$\sigma_{B1}'$	—	—	—	0.84ev
$\sigma_{B2}'$	—	—	—	0.77ev
$\sigma_C'$	—	—	—	0.93ev
备 注	下标 A、B1、B2、C 分别对应试样 A、B1、B2、C, Peak1、Peak2、Peak3、Peak4 对应 ZnO 压敏电阻从低温到高温依次出现的松弛峰。表中数据为松弛过程对应的活化能。 注意: $\sigma_A'$ 、 $\sigma_{B1}'$ 、 $\sigma_{B2}'$ 、 $\sigma_C'$ 为对应的类直流电导活化能。			

[0042]

[0043] 一种传统五元配方的 ZnO 压敏电阻, 按摩尔百分比, 包括下述组分: ZnO 为 97%;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  分别为 0.5%,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  为 1%, 该试样命名为试样 A。另外两种商用 ZnO 压敏电阻试样分别命名为试样 B (其中 B 试样又分为 B1 和 B2, B1 为老化前商用试样, B2 为多次大电流冲击老化后商用试样) 和 C (区别于 B 的另外一种商用新样)。对这三种试样分别在温度范围  $-160^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}$  或  $20^\circ\text{C}$  测试间隔) 以及频率范围  $0.1 \sim 10^6\text{Hz}$  内进行介电谱测试。

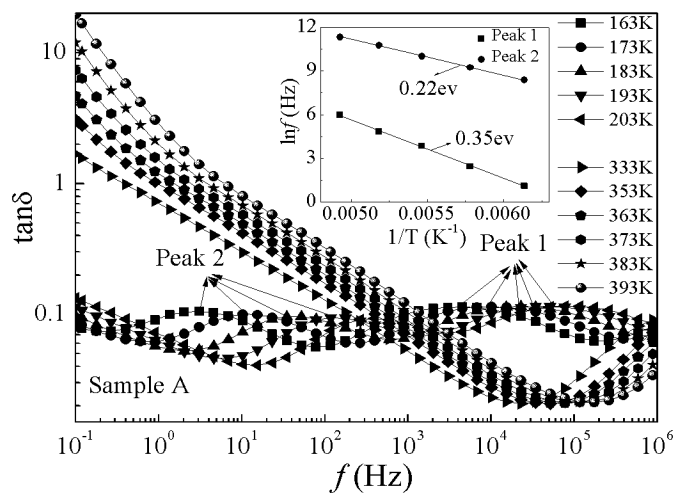


图 1(a)

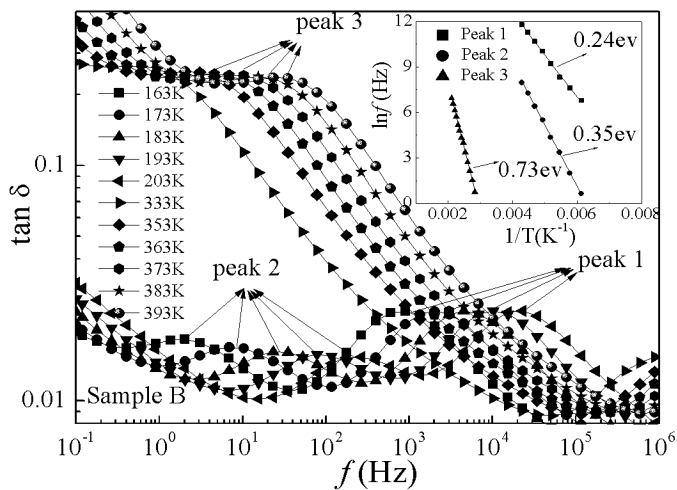


图 1(b)

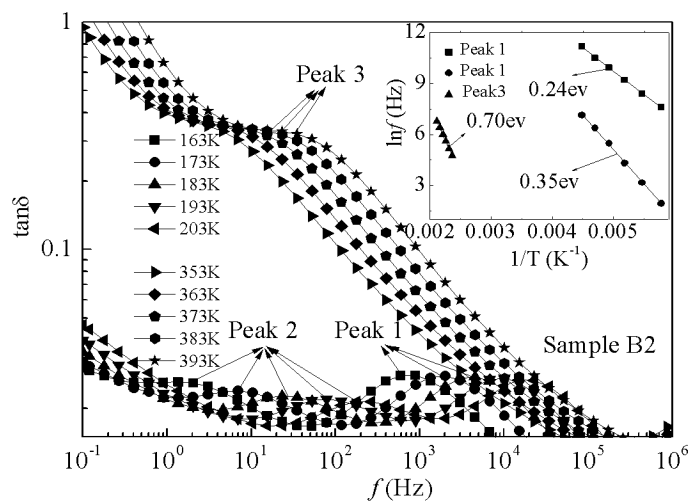


图 1 (c)

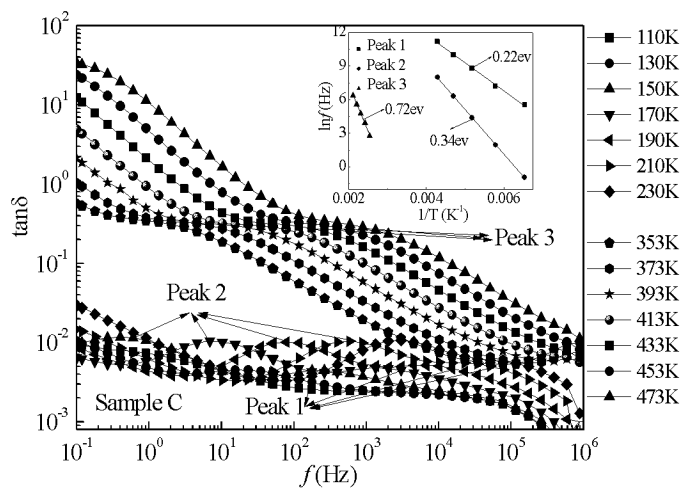


图 1 (d)



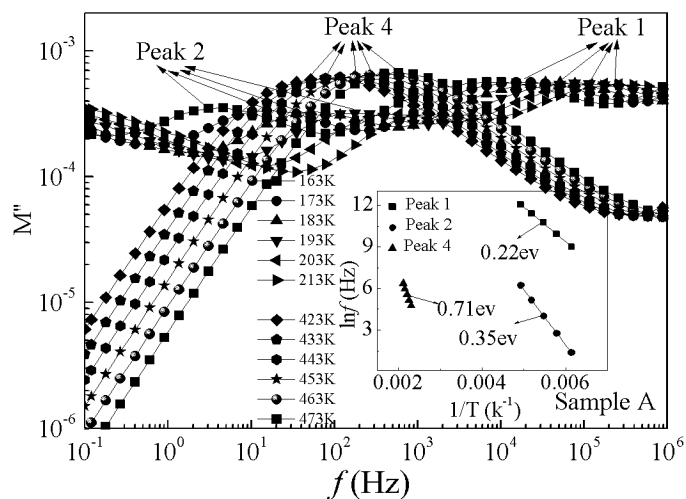


图 2 (a)

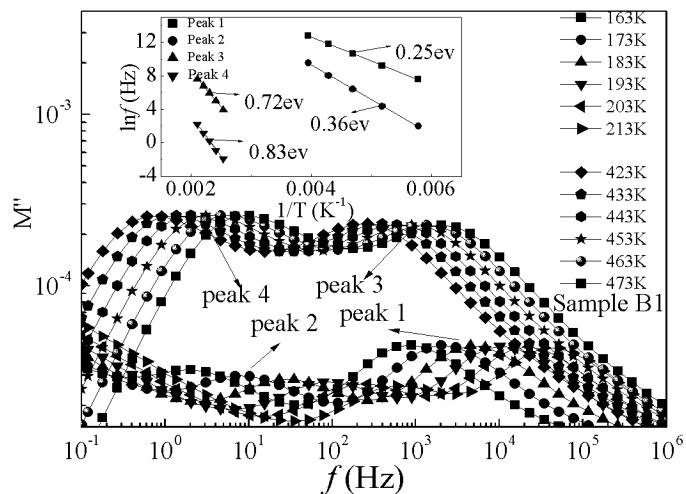


图 2 (b)

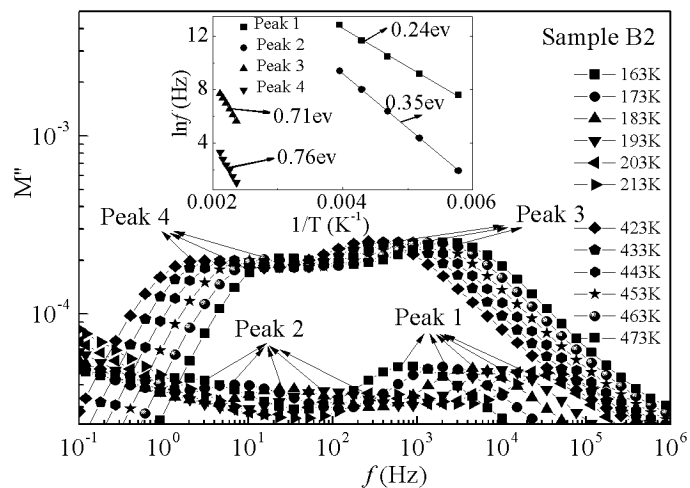


图 2(c)

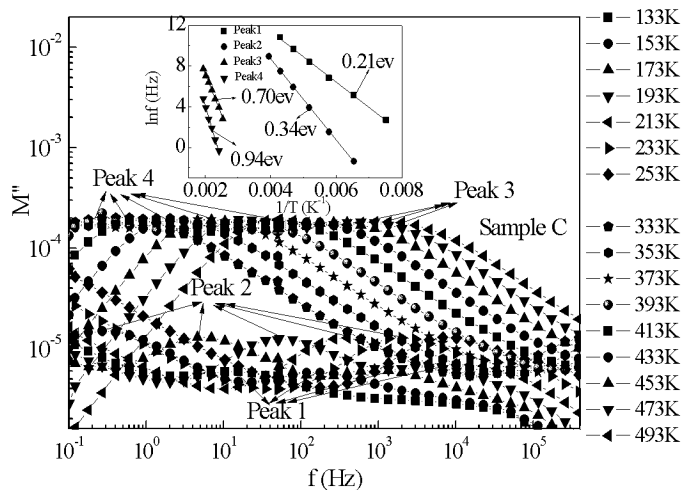


图 2(d)

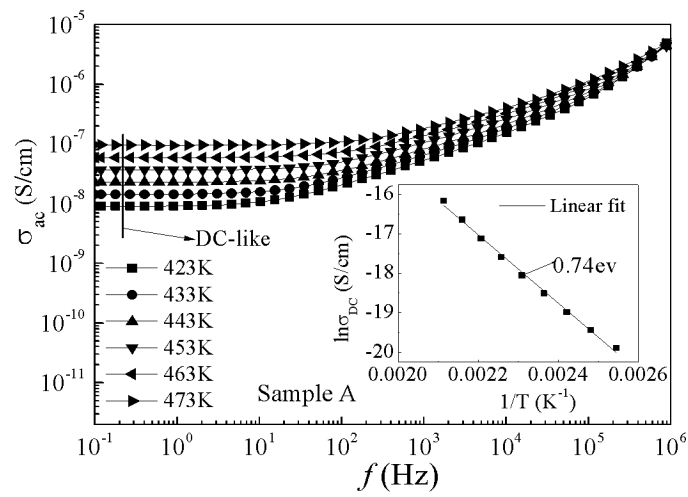


图 3(a)

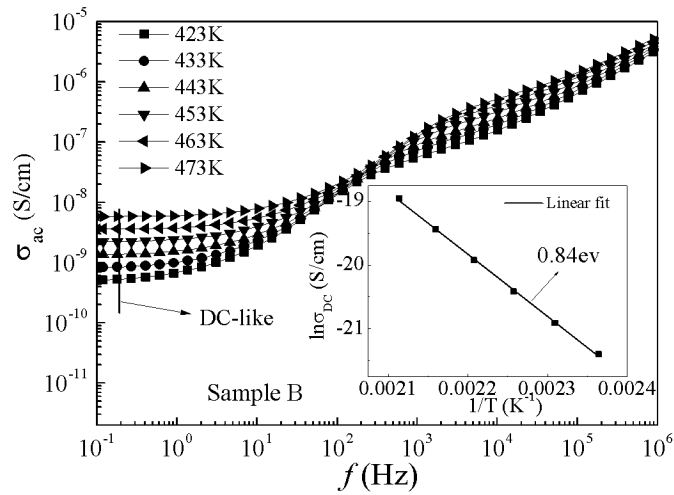


图 3(b)

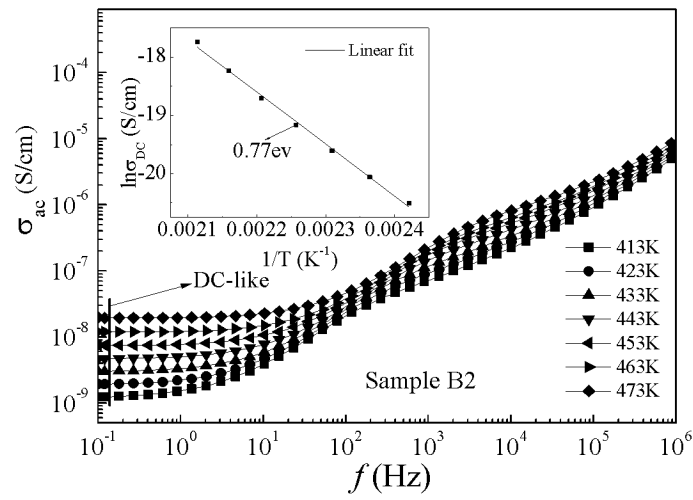


图 3(c)

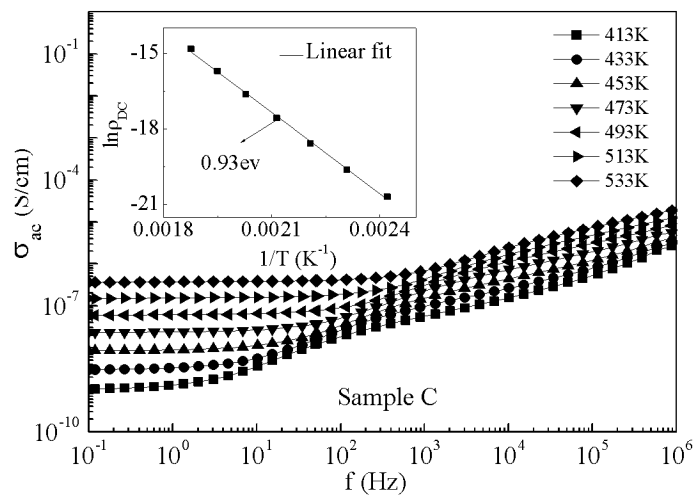


图 3(d)

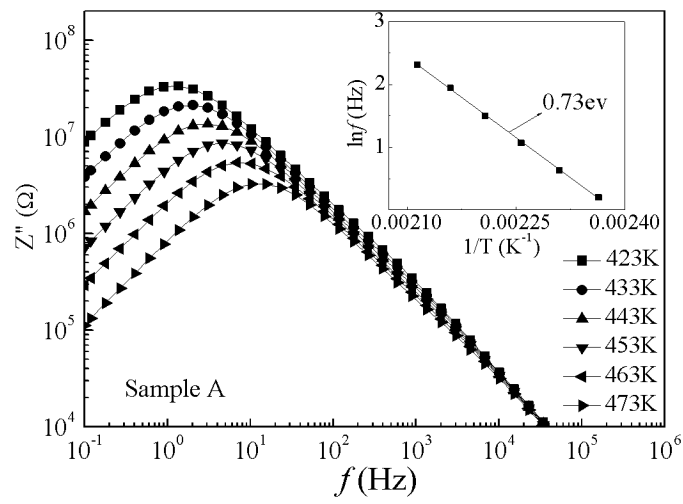


图 4(a)

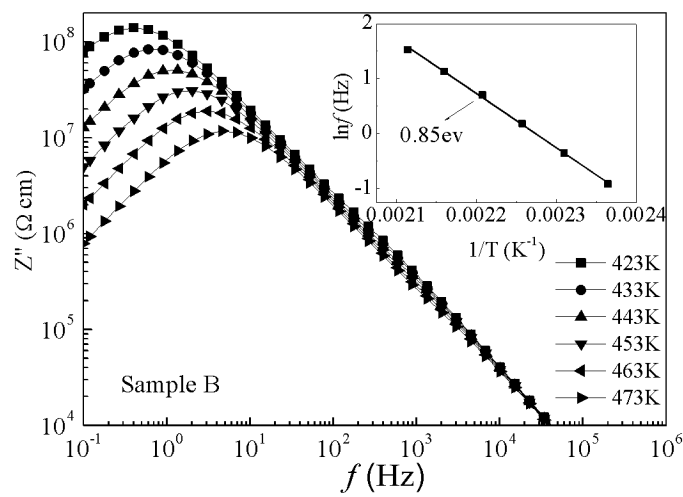


图 4(b)

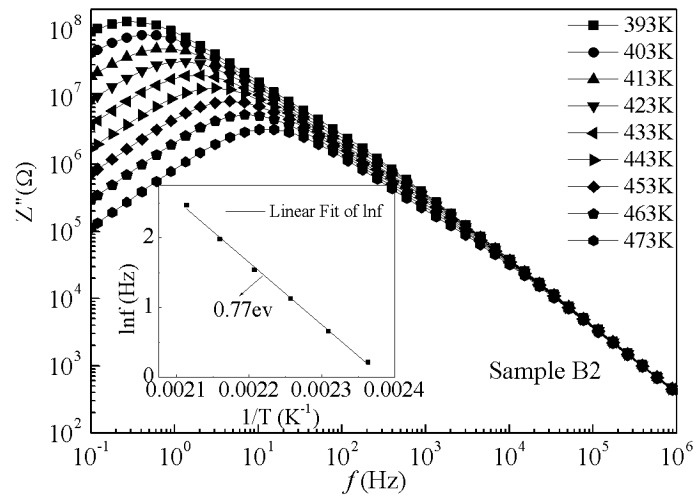


图 4(c)

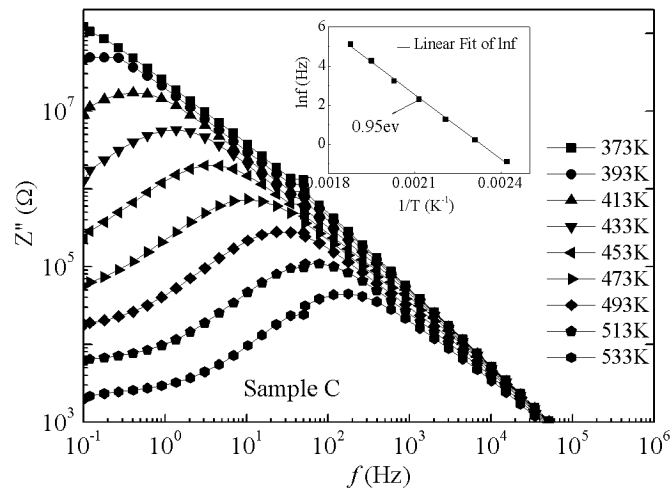


图 4(d)