

采用 Ga 掺杂的具有低泄漏电流和高稳定性 避雷器 ZnO 压敏电阻*

刘冬季^{1)†} 马圆圆¹⁾ 何金柏¹⁾ 王昊²⁾ 周远翔³⁾
孙冠岳⁴⁾ 赵洪峰⁵⁾

1) (国网宁夏电力有限公司宁东供电公司, 灵武 751400)

2) (山东大学电气工程学院, 济南 250061)

3) (清华大学电机工程与应用电子技术系, 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室, 北京 100084)

4) (德州学院能源与机械学院, 德州 253023)

5) (新疆大学电气工程学院, 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室新疆大学风光储分室, 乌鲁木齐 830046)

(2022 年 11 月 21 日收到; 2022 年 12 月 19 日收到修改稿)

为了获得性能更为稳定的 ZnO 压敏电阻, 研究了含有 Ga 掺杂的 ZnO 压敏电阻的稳定特性, 对所获得的实验样品的微观结构和电气特性进行了电子显微镜扫描测试、电压-电流非线性特性测试、电容-电压特性测试、X-射线衍射谱测试、能谱扫描测试、介质损耗测试及交流加速老化测试. 实验结果表明, 随着 Ga 掺杂量的进一步增加, Ga 离子占据了 ZnO 晶格上的空位, 增加了界面态密度, 提高了肖特基势垒高度, 一方面降低了 ZnO 压敏电阻的泄漏电流密度, 另一方面抑制了耗尽层中自由电子的迁移, 提高了 ZnO 压敏电阻在高荷电率环境下的稳定特性. Al 离子固溶到 ZnO 晶格当中, 产生大量的自由电子, 降低了 ZnO 晶粒的电阻率, 从而有效降低了 ZnO 压敏电阻在通过大电流时的残压比. 当 Ga 的掺杂摩尔分数达到 0.6% 时, 泄漏电流密度为 $0.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 残压比为 1.97, 非线性系数为 66, 其肖特基势垒高度为 1.81 eV. 在 115 °C 环境下, 对试验样品施加 87% $E_{1\text{mA}}$, 89% $E_{1\text{mA}}$ 和 91% $E_{1\text{mA}}$ 的交流加速老化电压, 老化时间为 1000 h, 老化系数分别为 0.394, 0.437 和 0.550. 此研究将有助于进一步提高 ZnO 避雷器的保护水平, 实现深度限制电网过电压, 提高电力系统的安全稳定性.

关键词: ZnO 压敏电阻, 老化稳定性, 电气特性, 荷电率

PACS: 73.40.Ty, 66.70.Df, 68.37.Hk, 73.43.Fj

DOI: 10.7498/aps.72.20222233

1 引言

以 ZnO 阀片为核心元件的金属氧化物避雷器在现代电力系统过电压防护中扮演着难以替代的重要角色, 一方面, 在金属氧化避雷器发生故障或者性能弱化时, 将使得电力设备遭受过电压损坏, 从而进一步导致大面积停电事故, 严重威胁着电网的安全与稳定运行; 另一方面, 避雷器性能的优劣

直接决定了电力一次设备的绝缘水平和装备制造成本^[1-3].

由于我国的能源和大型用电负荷中心呈逆向分布, 因而需要大力发展特高压输电工程, 从“十二五”的“三横三纵一环”到大气污染防治的“四交五直”, 再到“十三五”的“五交八直”规划, 我国已基本形成东北、华北、华中、华东、西北及南方六大区域的稳定特高压输电骨架^[4]. 在输电电压不断提高、输电容量不断攀升的情况下, 特高压输电工程

* 国家自然科学基金 (批准号: 51777162) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liudj19@126.com

遭受雷击的风险也不断提高, 全球范围内每年跳闸的事件中约 60% 以上是由于输电线路遭遇雷击而引起的^[5]. 同时, 在电力系统运行状态发生变化时, 由于系统内的电感与电容之间的能量转换引起的操作, 过电压幅值会进一步增大. 因此, 在新的形势下, ZnO 阀片性能难以满足超特高压电网深度限制过电压的需求, 稳定性能亟待提升. 因为 ZnO 避雷器是不带串联间隙运行, 而在持续的工作过电压和暂态过电压作用下, 其内部阀片进一步老化, 导致阀片在预击穿区的泄漏电流密度和功耗增大, 从而导致电气特性降低, 严重情况下会产生热崩溃或热破坏, 因而长期运行会进一步失效^[6,7]. 所以, 需要对 ZnO 阀片的热稳定性进一步提升, 以满足稳定可靠的要求.

目前, 已有研究表明, 通过掺杂一定量的 Al 元素能够提高 ZnO 阀片内部的晶界势垒高度, 进而达到降低泄漏电流密度的目的^[8,9]. 而关于阀片老化的机理, 目前公认的观点是填隙锌离子的存在和迁移引起的^[10,11], 因而进一步减少填隙 Zn 离子的存在和抑制其迁移是提高 ZnO 阀片稳定性的有效途径. 已经有研究提出, Ga 的掺杂能够进一步提高界面态密度和压敏电阻的稳定特性^[12], 因此, 本文将在在此基础上进一步研究 Ga 离子掺杂后的 ZnO 阀片的老化特性.

2 样品的制备与测试

2.1 实验样品的制备

ZnO 阀片的电气特性与实验过程中原料成分颗粒的大小、烧结工艺等因素有关, 同样也与配方的组成密不可分. 本次实验采用标准化的工艺制备流程, 其中 ZnO 阀片的基础配方采用本研究小组之前的成果^[13], 在此基础上添加不同含量的 Ga_2O_3 , 其中 ZnO 阀片的组成及各组成的摩尔分数为: $(94.45-x)\%$ ZnO, 1.0% Bi_2O_3 , 0.75% MnO_2 , 1.0% Co_2O_3 , 0.5% Cr_2O_3 , 1.0% Sb_2O_3 , 1.2% SiO_2 , 0.1% Al_2O_3 , $x\%$ Ga_2O_3 ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). 在制备过程中, 将所有的添加剂置于球磨机中加入一定量的纯净水和聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 作为黏合剂球磨 2.5 h, 球磨结束后将所磨的混合浆料放置在压力喷雾造粒塔中进行造粒, 造粒后的粉料颗粒控制在 70—110 μm , 在造粒结束的粉料中加入质量分数为 4% 的纯净水, 将其均匀

的混合在粉料中并且陈腐 8 h. 再将陈腐后的粉料放置在液压模具中, 在 415 kg/cm^2 压力下将其液压成直径为 30 mm, 厚度为 3 mm 的饼型样品坯体. 将液压成型的试验样品放置在高温炉 (Model LH60/14, Lilienthal, Nabertherm, Germany) 中进行烧结, 烧结温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$, 烧结时间为 2 h, 其中升降温速率分别为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 烧结后的样品需要在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理, 热处理完成后的样品上下需要喷敷 Al 电极, 而在侧面喷涂绝缘漆, 然后在 530 $^{\circ}\text{C}$ 下进行电极和绝缘漆固化 35 min. 最后对所获得的 #4 阀片样品进行加速老化试验, 以研究其加速老化特性.

2.2 样品测试

为了对所制样品进行分析, 需要对其相关的微观结构、电气参数等进行测试, 其中包括从小电流区到大电流翻转区的电场强度-电流密度 (E - J) 特性、扫描电子微观形貌观测、电容-电压 (C - V) 特性及交流加速老化测试. 与其相关的电气参数包括晶粒尺寸大小 d 、非线性系数 α 、电压梯度 $E_{1\text{ mA}}$ 、残压比 K 、施主浓度 N_d 、界面态密度 N_i 及老化系数 K_t 等.

ZnO 阀片平均晶粒尺寸 d 利用截距法从显微镜扫描 (SEM, Hitachi 8010 instrument, Japan) 的结果中获得, 其计算过程为^[14]

$$d = \frac{1.56L}{MN}, \quad (1)$$

式中, L 是在 SEM 图像中抓取的测量参考线的长度, M 是 SEM 照片的放大倍数, N 是划定的测量线覆盖 ZnO 晶粒的边界数量. 其中非线性系数 α 由高压源表 (Model 2410, Keithley, USA) 测得的 E - J 特性曲线得到, 其计算表达式如下^[15]:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1}, \quad (2)$$

式中, $J_1 = 0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $J_2 = 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$; E_1 , E_2 为与 J_1 和 J_2 对应的电压梯度. 压敏电阻的残压测试采用冲击电流发生器 (Keytek EMC Pro, USA), 根据 IEC 规定^[16], 残压 U_n 对应的电流密度为 63.7 A/cm^2 , 残压比 K 表达式如下:

$$K = \frac{U_2}{U_{1\text{ mA}}}, \quad (3)$$

式中, U_2 为压敏电阻两端的电压值, $U_{1\text{ mA}}$ 为压敏电压梯度. 压敏电阻的施主密度 N_d 、势垒高度 ϕ_b

和界面态密度 N_i 可以借助介电谱仪 (Novocontrol Concept 80, Germany) 所测得的 $C-V$ 特性曲线得到^[17], 其表达式如下:

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + U_{gb})}{q\epsilon N_d}, \quad (4)$$

式中, C_{b0} 为单个晶界上没有施加偏压时的单位面积电容, C_b 为施加偏压时的单位面积电容, U_{gb} 为单个晶界上的偏压, q 为电子电荷, ϵ 为 ZnO 压敏电阻的相对介电常数. 肖特基势垒高度 ϕ_b 和施主密度 N_d 的值是 $[1/C_b - 1/(2C_{b0})]^2$ 与 U_{gb} 曲线的斜率与截距, 界面态密度 N_i 可以通过如下表达式而得到^[18]:

$$N_i = \sqrt{\frac{2\phi_b N_d \epsilon_0 \epsilon}{q}}, \quad (5)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数. 样品的晶相形成情况利用 X 射线衍射谱 (XRD, Rigaku H/max 2500, Japan) 可以获得.

一般情况下, ZnO 压敏电阻, 要满足在温度为 85 °C、荷电率为 0.85、加速老化时间为 1000 h 条件下, 稳定可靠运行^[19]. 而随着电压等级的不断提高, ZnO 压敏电阻需要承受更高的温度和更大的荷电率, 以满足其稳定特性. 本文中对 ZnO 试验样品老化特性的测试按照国标要求^[20], 对 #4 样品进行荷电率分别为 0.87, 0.89, 0.91 的交流老化测试, 测试温度设定为 115 °C, 加速老化总时间为 1000 h, 试验样品放置在完全电脑自控的老化设备中, 以检验其老化特性. 在整个测试过程中, 实验数据采集的时间步长为 30 min, 持续 12 h, 随后 45 min 一次, 持续到结束, 全程持续施加电压. 其中, 老化特性可以利用老化系数来衡量, 其表达式如下^[21]:

$$J_L = J_{L0} + K_t t^{1/2}, \quad (6)$$

式中, J_L 是老化后的泄漏电流密度, J_{L0} 是老化前的泄漏电流密度, K_t 为老化系数, t 为时间.

3 实验结果与讨论

3.1 SEM 显微结构测试

利用电子显微镜对 ZnO 压敏电阻断面抛光后的微观形貌进行观测, 压敏电阻的微观形貌图像如图 1 所示, 其内部晶界形成主要包括 ZnO 晶粒、尖晶石、富铋相和晶界层, 气孔含量较少, 而在晶粒之间含有一定量的尖晶石. 同时部分尖晶石钉扎

在晶粒之间, 其余的分布在 ZnO 晶粒形成的三角区中, 形成钉扎效应, 相应的成分在图 1(a) 中已经标示出. 由 SEM 的断面形貌可以看出, 随着 Ga 元素掺杂量的进一步增加, 氧化锌压敏电阻的晶粒尺寸 d 呈减小趋势, 数据如表 1 所列.

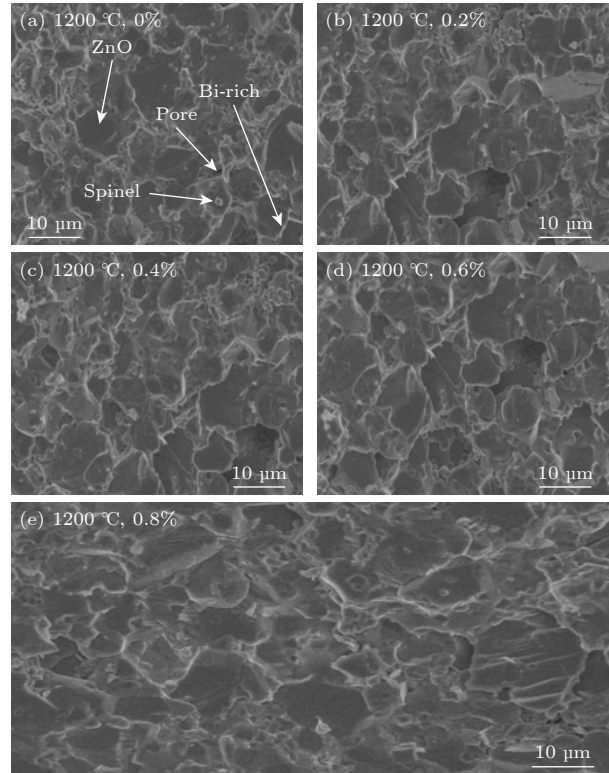


图 1 不同 Ga^{3+} 离子掺杂量下 ZnO 压敏电阻 SEM 显微结构

Fig. 1. SEM images of the ZnO varistor samples prepared with various Ga^{3+} contents.

3.2 能谱扫描测试

图 2 为 ZnO 压敏电阻样品的典型能量色散 X 射线光谱仪扫描图像. 图 2(a) 为典型样品断面经离子抛光后的微观形貌图, 其中白色线代表能量色散 X 射线扫描的区域. 从图 2(a) 可以清楚地看到, X 射线先从 ZnO 晶粒进入, 然后经过 ZnO 晶粒之间的晶界层, 再次进入 ZnO 晶粒之中. 在此过程中选取 Zn, Bi, Al 及 Ga 作为典型元素进行路径扫描测试, 扫描后的各元素强度如图 2(b) 所示. 从扫描的结果来看, 在 X 射线未进入两个 ZnO 晶粒之间的晶界层时, Zn 元素的强度是最高的, 当进入晶界层后, Zn 元素的强度降到最低, 而 Ga 和 Al 元素在晶界层的浓度要稍弱于在晶界层外的浓度, 这表明部分 Ga 元素在烧结过程当中已经固溶到

ZnO 晶格内, 产生了大量的自由电子, 促使晶粒电阻率降低, 使得非线性区向大电流翻转区延伸^[22], 而延伸的非线性提高了 ZnO 避雷器的保护特性. 另外, 从图 2(b) 可以看到, 在晶界层中 Ga 元素的衍射强度要略高于 Al 元素, 也进一步体现出在 ZnO 晶粒之间的晶界层中还聚集了一定量的 Ga 元素, 这主要用于形成肖特基势垒, 从而有助于提升 ZnO 压敏电阻的非线性 E - J 特性^[12]. 而晶界势垒的进一步改善, 使得 ZnO 压敏电阻的非线性 E - J 特性曲线在预击穿区向左偏移, 这将有助于进一步降低泄漏电流密度, 从而提高 ZnO 压敏电阻的稳定特性. 其中 Al 元素衍射强度较低的原因可能与 Al_2O_3 在配方中设置了较低的掺杂含量有一定的关系, 而 Bi 元素最主要分布在晶界层中, 主要用于形成富 Bi 相.

3.3 E - J 特性测试

图 3 为 Ga 掺杂的 ZnO 压敏电阻在老化前和老化后的 E - J 特性曲线. 图 3(b), (d) 分别为压敏

电阻 E - J 特性曲线从预击穿区 0 和 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 到非线性区 $2.4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 和 $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 的放大图. 其相关电气参数归纳于表 1 中. 从表 1 数据可以看出, 在老化前, 随着 Ga 元素掺杂量的进一步增大, ZnO 压敏电阻的残压比逐渐变小, 当掺杂摩尔分数达到 0.6% 时, 残压比获得了最小值 1.97, 而当 Ga 元素的掺杂含量继续增加时, Ga 元素在 ZnO 中的固溶量达到了饱和状态, 所以残压比又开始增大, 这一现象在图 2 的测试结果中得到了印证. 此外, 泄漏电流密度和非线性系数的结果呈现出了逆向变化, 当泄漏电流密度在最小值时, 即 $0.84 \mu\text{A/cm}^2$, 恰恰是 ZnO 压敏电阻 E - J 特性最佳的时候, 此时非线性系数为 66. 这也说明了 Ga 元素的引入进一步抑制了 E - J 曲线在预击穿区向非线性区的偏移, 弥补了 Al 的掺杂带来的泄漏电流密度增加的缺点. 此时, Ga 元素的掺杂使得 ZnO 平均晶粒尺寸 d 不断减小, 电压梯度 $E_{1 \text{ mA}}$ 不断增大. 在老化后, 可以看出电压梯度 $E_{1 \text{ mA}}$ 和非线性系数 α 开始不断下降, 而泄漏电流密度 J_L

表 1 老化前后 ZnO 压敏电阻的微观结构和宏观电气参数

Table 1. Microstructure and macro electrical parameters of ZnO varistors before and after aging.

样品编号	Ga content/%	$d/\mu\text{m}$	$E_{1 \text{ mA}}/(\text{V}\cdot\text{mm}^{-1})$	$J_L/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	α	$N_d/(10^{23} \text{ m}^{-3})$	$N_i/(10^{16} \text{ m}^{-2})$	ϕ_b/eV	K	K_t
老化前	#1 0	8.2	373.1	1.76	54	0.87	1.40	1.45	2.35	—
	#2 0.2	7.9	423.2	1.34	57	0.92	1.51	1.60	2.17	—
	#3 0.4	7.7	440.4	0.89	63	1.07	1.64	1.62	1.99	—
	#4 0.6	7.4	454.4	0.84	66	1.13	1.78	1.81	1.97	—
	#5 0.8	7.3	478.5	1.12	61	1.25	1.75	1.58	2.14	—
老化后	#4-87%		436.3	1.12	61	1.26	1.77	1.60	—	0.394
	变化率		-3.98%	33.30%	-7.60%	11.50%	-0.56%	-11.60%	—	—
	#4-89%		427.2	1.15	58	1.29	1.74	1.51	—	0.437
	变化率		-5.99%	36.90%	-12.10%	14.16%	-2.25%	-16.57%	—	—
	#4-91%		418.1	1.23	55	1.34	1.69	1.38	—	0.550
	变化率		-7.99%	46.40%	-16.70%	18.58%	-5.06%	-23.76%	—	—

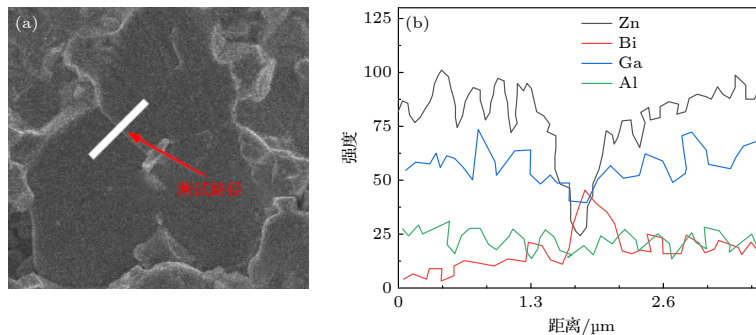


图 2 Zn, Bi, Al, Ga 元素在 ZnO 压敏电阻微观结构中的分布 (a) 测量路径; (b) 典型元素的分布强度

Fig. 2. Distribution of Zn, Bi, Al, Ga in the microstructure of ZnO varistor sample: (a) The measurement path; (b) the intensity of typical elements.

在不断增大, 随着荷电率从 0 开始进一步增加达到 #4-87%, #4-89%, #4-91% 时, 泄漏电流密度从 $0.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增加到 1.12, 1.15 及 $1.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其变化率分别为 33.3%, 36.9% 及 46.4%, 而非线性系数 α 的变化率分别为 -7.6%, -12.1%, -16.7%. 因为 ZnO 电阻的老化主要发生在预击穿区, 并且伴随着 E - J 特性不断下降和泄漏电流密度的进一步增加 [23], 正好与老化后的 E - J 特性和所得的电气参数的变化趋势一致.

3.4 C - V 特性测试

ZnO 样品老化前和老化后的 C - V 特性曲线, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 由该曲线计算出的 N_d , ϕ_b 和 N_i 归纳于表 1 中. 在老化前, 可以看出随着 Ga 元素的进一步掺杂, 肖特基势垒高度 ϕ_b 的值从 1.45 eV 增加到 1.81 eV, 可见 Ga 的添加有助于肖特基势垒高度的进一步提高.

由于镓离子半径 (0.062 nm) 和铝离子的半径 (0.05 nm) 与锌离子的半径 (0.074 nm) 大小较为接近, 因此, 仅有部分的镓离子和铝离子固溶进 ZnO 晶格当中. 根据固溶体离子计算公式 [24,25]:

$$\left| \frac{R_1 - R_2}{R_1} \right| < A, \quad (7)$$

式中, R_1 为数值较大的离子半径数值, R_2 代表数值较小的离子半径值, A 代表相互取代离子半径差. 当 $A < 15\%$ 时, 表明溶质离子和溶剂离子之间能够形成连续的固溶体, 当 A 在 15% 至 30% 之间时, 溶质离子和溶剂离子之间能够形成有限的固溶体, 而通过 (7) 式所计算出的镓离子和铝离子的 A 值分别为 16.22% 和 28.38%. 因此, 镓离子和铝离子在 ZnO 压敏电阻中会扮演施主和受主两种角色, 这一点恰好与图 2 的测试结果相吻合. 首先, 当掺杂含量较少时, 镓离子和铝离子扮演施主的角色, 会进一步固溶到 ZnO 晶格当中, 与 Zn 离子产

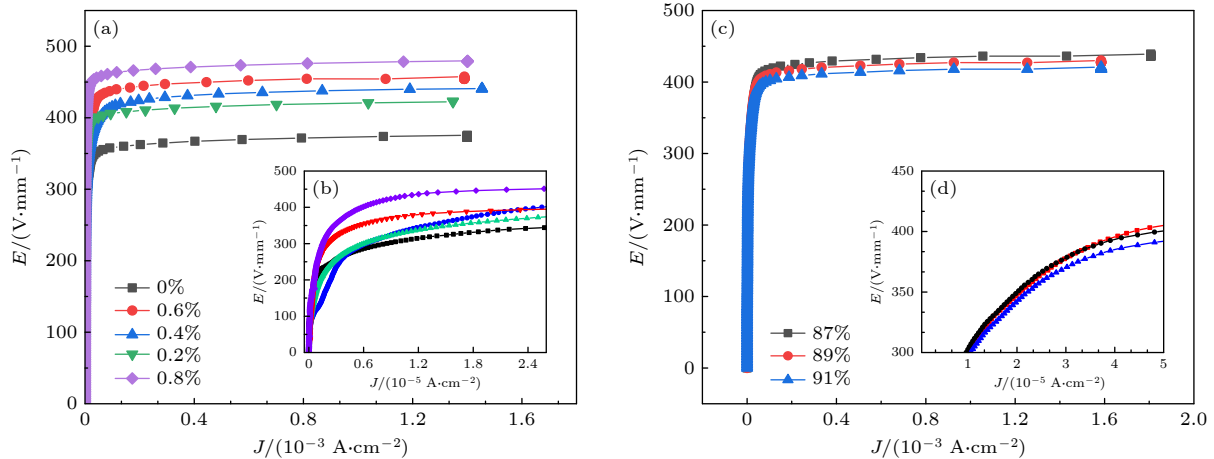


图 3 老化前 (a), (b) 和老化后 (c), (d) 样品的 E - J 特性图

Fig. 3. E - J characteristic curves of samples before aging (a), (b) and after aging (c), (d).

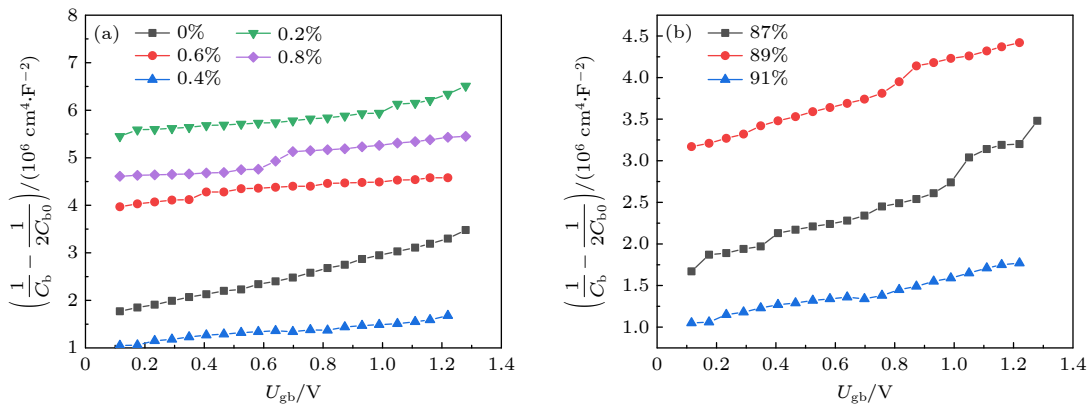
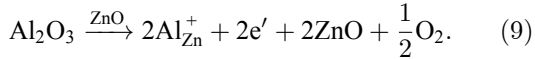
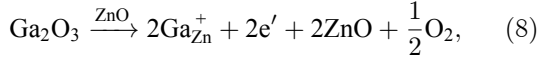


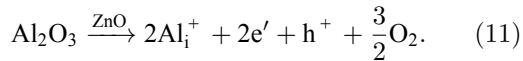
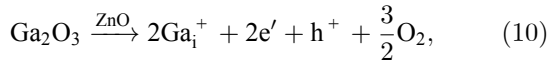
图 4 ZnO 压敏电阻老化前 (a) 和老化后 (b) C - V 特性曲线

Fig. 4. C - V characteristic curves of ZnO varistor before aging (a) and after aging (b).

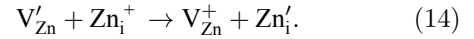
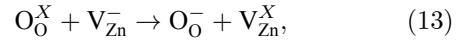
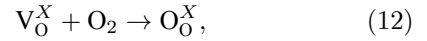
生替换作用, 并且产生一定量的自由电子, 进而降低 ZnO 压敏电阻的晶粒电阻, 使得 E - J 特性曲线整体向右移动. 同时, 随着镓掺杂量的进一步增加, 非线性区的曲线也变得更加平坦, 即非线性特性越好. 其缺陷反应如下 [8,24]:



当镓离子和铝离子达到一定量的固容量时, ZnO 压敏电阻的 E - J 特性曲线又开始整体向左偏移, 此时镓离子和铝离子在 ZnO 压敏电阻中扮演着受主的角色, 过量的镓离子和铝离子会和填隙锌离子 $\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}$ 进行位置竞争, 使得镓离子、铝离子和锌离子以缺陷反应的形式占据填隙锌的位置, 形成受主掺杂. 而界面态密度会进一步增加, 提高了晶界层中肖特基势垒高度, 从而提高了 ZnO 压敏电阻的非线性 E - J 特性. 其缺陷反应过程如下 [26]:



综合来看, 制备 ZnO 压敏电阻的配方中引入一定量的 Ga 和 Al 离子能够起到双重作用, 一方面使电压电流非线性区开始向预击穿区延伸, 而延伸的非线性区降低了 ZnO 压敏电阻的泄漏电流密度; 另一方面也起到了降低冲击电流残压和延缓电压电流非线性区向大电流区翻转的作用 [12,23], 进而达到了增强 ZnO 避雷器的保护水平和深度限制过电压能力的目的. 因为加速老化会引起耗尽层中离子的大量迁移 [10,11], 从而引起肖特基势垒的变化, 包括在耗尽层中所分布的氧空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$, 会进一步吸附烧结气氛中存在的氧气, 而被吸附的氧气会进一步俘获携带负电荷的锌缺陷离子 V_{Zn}' , 进而使得一定量的离子发生迁移 [20]; 此外, 由于固溶于 ZnO 晶格的 Ga 离子和 Al 离子替代了 Zn 的位置, 因而产生间隙锌离子 $\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}$ 和氧空穴 $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$, V_{O}^{2+} , 而这些氧空穴离子 $\text{V}_{\text{O}}^{\times}$, V_{O}^{2+} 主要分布在耗尽层当中, 当长时间不间断地向耗尽层中施加电压时, 晶界层中的锌空穴 V_{Zn}' 和耗尽层中的 $\text{Zn}_{\text{i}}^{2+}$ 会因为发生缺陷反应而逐渐减少, 上述缺陷反应的过程具体为 [23,19,27]



而在样品制备过程当中, 掺杂的 Ga 离子一部分可以充当受体, 来进一步降低填隙锌离子的减少, 并且抑制锌离子进入晶界势垒区域, 在一定程度上提高了 ZnO 阀片的稳定可靠性 [28,29].

3.5 介质损耗与交流加速老化测试

图 5(a) 为 #4 ZnO 压敏电阻施加不同荷电率前后的介电损耗曲线, 图 5(b) 为介电损耗曲线的局部放大图. 测试结果表明, 在低频区, 随着荷电率的进一步升高, ZnO 阀片的损耗程度越来越大, 在中间阶段损耗程度不太明显, 当频率大于 8.0×10^6 Hz 之后开始愈加明显, 在这一阶段, 其介电损耗曲线走势与 $0-2.0 \times 10^6$ Hz 之间的走势正好相反. 其中肖特基势垒高度的进一步降低也是导致低频区介电损耗随着荷电率增加而增加的原因 [22], 这一结果从老化前后 C - V 曲线图所反映的结果也可以看出. 在温度为 115°C 时, 对 #4 阀片样品持续施加 87% $E_{1\text{mA}}$, 89% $E_{1\text{mA}}$, 91% $E_{1\text{mA}}$ 的交流加速老化电压, 其加速老化曲线如图 6 所示. 其中, 图 6(a) 为 #4 阀片样品在 $0-200$ h 的功耗曲线图, 而图 6(b) 显示了 $5-20$ h 老化曲线的放大图. 可以看出, 随着时间的逐渐增长, 功耗数值先增长, 时间大约在 5 h 内功耗达到最大值, 然后功耗逐渐开始下降, 最后趋于稳定. 从反映的结果来看, 制备的 #4 阀片样品在所设定的条件下, 没有发生热

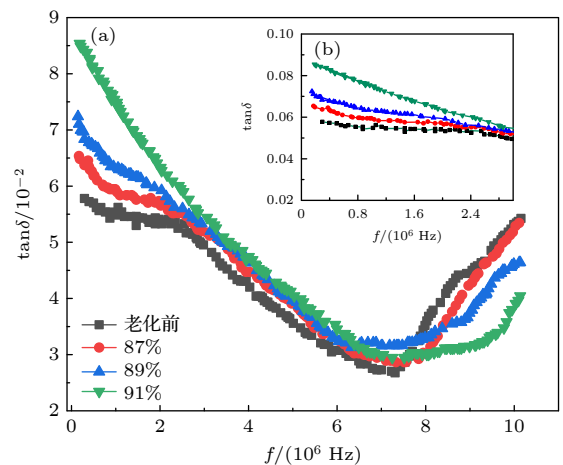


图 5 ZnO 压敏电阻的介质损耗变化曲线

Fig. 5. Dielectric loss variation curves of ZnO Varistor.

破坏, 确保可以稳定运行. 根据有关规定, ZnO 压敏电阻的老化程度常用老化系数来表征, 其中老化系数越小, 表明其所制阀片的稳定性能越好^[13,21], 而当荷电率分别为#4-87% $E_{1\text{ mA}}$, #4-89% $E_{1\text{ mA}}$, #4-91% $E_{1\text{ mA}}$ 时获得的老化系数分别为 0.394, 0.437 和 0.550.

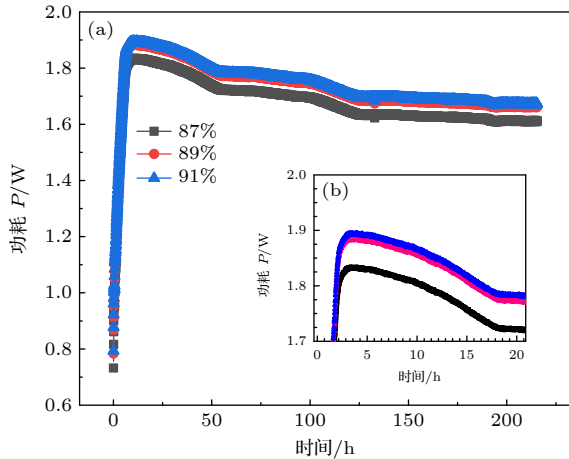


图 6 ZnO 阀片在不同荷电率下的交流加速老化曲线
Fig. 6. AC acceleration aging curves of ZnO valve under different charge rates.

3.6 X 射线衍射谱测试

图 7 为掺杂不同含量 Ga 元素的 ZnO 阀片的 X 射线衍射图谱. 从衍射谱图分析可知, ZnO 压敏电阻的主要成分包括 ZnO 晶粒、尖晶石、硅铋矿、富铋相等物质, 由于 Al 和 Ga 的含量较少, 未能探测到.

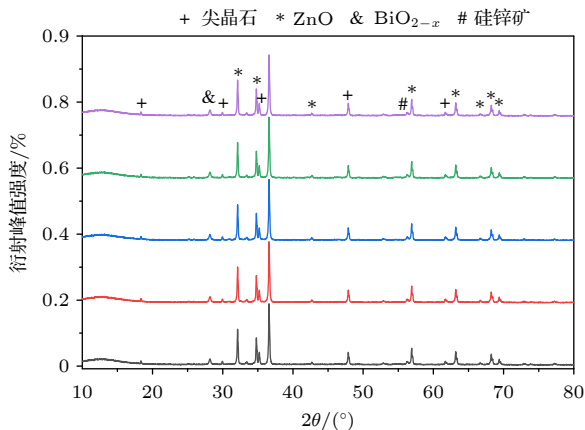


图 7 不同 Ga 掺杂的 ZnO 压敏电阻 XRD 图谱
Fig. 7. XRD patterns of the ZnO varistor samples with various Ga dopant contents.

4 结 论

对含有 Ga 元素掺杂的 ZnO 压敏电阻进行了详细的分析和研究, 其测试结果显示引入 Ga 元素的掺杂, 实验样品表现出了良好的非线性特性. 当 Ga 元素掺杂后, ZnO 压敏电阻的 E - J 特性曲线分别向预击穿区和翻转区得到了进一步的延伸, 不仅解决了泄漏电流密度增大的问题, 并且提高了 ZnO 压敏电阻泄放大电流的能力.

Al 离子和 Ga 离子的共同掺杂, 一方面降低了 ZnO 压敏电阻的晶粒电阻率, 起到了抑制残压比提高 ZnO 避雷器的保护水平的效果; 另一方面, 过量的 Ga 离子聚集在 ZnO 晶粒表面, 起到了增加晶界势垒高度的作用, 同时抑制了耗尽层中自由离子的迁移, 从而进一步提高了阀片在高荷电率环境下的老化稳定特性.

当 Ga 的掺杂摩尔分数为 0.6% 时, 获得了最佳的电气性能, 此时压敏电阻的非线性系数为 66, 电压梯度达到 454.4 V/mm, 残压比 1.97, 泄漏电流密度达到了 0.84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

参考文献

- [1] Gupta T K 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 1817
- [2] Yao R F, Wang Y, Gao J H, Chen C, Guo J H 2021 *Trans. Chin. Elec. Soc.* **36** 1324 (in Chinese) [姚睿丰, 王妍, 高景晖, 陈川, 郭经红 2021 *电工技术学报* **36** 1324]
- [3] Wang Y P, Sun X C 2006 *Elc. Technol.* **36** 35 (in Chinese) [王玉平, 孙西昌 2006 *电气技术* **36** 35]
- [4] Shu Y B 2016 *Chni. Eco. Tra. Her.* **34** 54 (in Chinese) [舒印彪 2016 *中国经贸导刊* **34** 54]
- [5] Li Z, Yu Z Q, He J L, Peng X Y, Li Z F 2011 *High Voltage Eng.* **37** 3120 (in Chinese) [李振, 余占清, 何金良, 彭向阳, 李志锋 2011 *高电压技术* **37** 3120]
- [6] Lu Z Y, Chen Z Y, Wu J Q 2009 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** 851
- [7] Tominaga S, Shibuya Y, Fujiwara Y, Imataki M, Nitta T 1980 *IEEE Trans. Power. Syst.* **99** 1548
- [8] Zhao H F, He J L, Hu J, Chen S M, Xie Q Y 2016 *J. Mater. Lett.* **164** 80
- [9] Meng P F, Gu S Q, Wang J, Hu J, He J L 2018 *J. Ceram. Int.* **44** 1168
- [10] Gupta T K, Carlson W G 1985 *J. Mater. Sci.* **20** 3487
- [11] Eda K, Iga A, Matsuoka M 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2678
- [12] Wan S, Xu H, Xi C Y, Meng P F, Zhao H F, Cao W 2020 *High Voltage Eng.* **46** 1434 (in Chinese) [万帅, 许衡, 席成圆, 孟鹏飞, 赵洪峰, 曹伟 2020 *高电压技术* **46** 1434]
- [13] Zhao H F, Hu J, Chen S M, Xie Q Y, He J L 2016 *J. Ceram. Int.* **42** 5582
- [14] Wurst J C, Nelson I A 1972 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 109
- [15] Wang H Z, Li G Q, Wang G B, Peng J C, Jiang H, Liu Y T 2017 *Appl. Energ.* **188** 56

- [16] Kim S S, Cho H G, Choi I S, Park T G, Jung S Y 2002 *International Conference on Power System Technology Proceedings* Kunming, China, October 13–17, 2002 p13
- [17] IEC60099-4 2006 *Metel Oxide Arresters without Gapless for a.c. Systems* (Switzerland: Geneva)
- [18] Bueno P R, Cassia-Santos D E M R, Leite E R, Longo L, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6545
- [19] Long W C, Hu J, He J L 2010 *J. Matter. Lett.* **64** 1081
- [20] Cheng K, Zhao H F, Zhou Y X 2022 *Trans. Chin. Elec. Soc.* **37** 3413 (in Chinese) [程 宽, 赵洪峰, 周远翔 2022 *电工技术学报* **37** 3413]
- [21] GB11032—2010 *Metal-oxide Surge Arresters without Gaps for ac Systems* (Beijing: China Standard Press) (in Chinese) [GB/T11032-2010 中华人民共和国国家标准交流无间隙金属氧化物避雷器 (北京: 中国标准出版社)]
- [22] Cheng L H, Yuan K Y, Meng L, Zheng L Y 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1004
- [23] Li T J, Zhang B, Wu J 2022 *Trans. Chin. Elec. Soc.* **37** 1554 (in Chinese) [李天娇, 张博, 乌江 2022 *电工技术学报* **37** 1554]
- [24] Meng P F, Hu J, Wu J B, He J L 2018 *High Voltage Eng.* **44** 241 (in Chinese) [孟鹏飞, 胡军, 邬锦波, 何金良 2018 *高电压技术* **44** 241]
- [25] Liu X Y 2012 *M. S. Thesis* (Zhengzhou: Zhongyuan University of Technology) (in Chinese) [刘向洋 2018 硕士学位论文 (郑州: 中原工学院)]
- [26] Gupta T K 1994 *J. Mater. Res.* **9** 2213
- [27] Jaroszewski M, Pospieszna J 2004 *International Conference on Solid Dielectrics* Toulouse, France, July 5–9, 2004 p731
- [28] Meng P F, Hu J, Wu J B, He J L 2017 *Chin. Soc. Elec. Eng.* **37** 7377 (in Chinese) [孟鹏飞, 胡军, 邬锦波, 何金良 2017 *中国电机工程学报* **37** 7377]
- [29] Casro M S, Benavente M A, Aldao C M 1993 *J. Appl. Phys.* **5** A341

ZnO varistors with low leakage current and high stability arrester with Ga doping^{*}

Liu Dong-Ji^{1)†} Ma Yuan-Yuan¹⁾ He Jin-Bai¹⁾ Wang Hao²⁾

Zhou Yuan-Xiang³⁾ Sun Guan-Yue⁴⁾ Zhao Hong-Feng⁵⁾

1) (*Ningdong Power Supply Company of State Grid, Ningxia Electric Power Co., Ltd, Lingwu 751400, China*)

2) (*School of Electrical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China*)

3) (*State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment, Department of Electrical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

4) (*School of Energy and Mechanical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China*)

5) (*Wind and Solar Energy Storage Branch, State Key Laboratory of Control and Simulation of Power Systems and Generation Equipment, School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

(Received 21 November 2022; revised manuscript received 19 December 2022)

Abstract

The insulation level of power equipment in power system is based on the overvoltage protection level of metal oxide arrester represented by zinc oxide valve blade. Owing to its superior nonlinear voltage current characteristics and surge energy absorption capacity, ZnO varistor is widely used as the core component of power system arrester. The electrical characteristics of ZnO varistors are determined by their complex microstructures and grain boundary characteristics. Therefore, to further improve the insulation level of power grid equipment, doping is required to further improve the grain boundary characteristics of ZnO varistors. In order to obtain more stable ZnO varistors, the stability characteristics of Ga doped ZnO varistors are investigated. The microstructural and electrical characteristics of the obtained experimental samples are tested by scanning electron microscope, voltage current nonlinear characteristics, capacitance voltage characteristics, X-ray diffraction spectrum, energy spectrum scanning, dielectric loss, and AC acceleration aging. The experimental results show that with the further increase of gallium doping, gallium ions occupy the vacancies on the zinc oxide lattice, increasing the interface state density, and improving the Schottky barrier height. On the one hand, the leakage current density of ZnO varistor is reduced, on the other hand, the migration of free electrons in the depletion layer is suppressed, and the stability of ZnO varistor in the high charge rate environment is improved. Aluminum ions are dissolved into the ZnO lattice to generate a large number of free electrons, thereby reducing the resistivity of ZnO grains, which can effectively reduce the residual voltage ratio of ZnO varistor when large current passes through it. When the doping amount of Ga reaches 0.6%, the leakage current is $0.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, the residual voltage ratio is 1.97, the nonlinear coefficient is 66, and the Schottky barrier height is 1.81 eV. At 115 °C, AC accelerated aging voltages of 87% $E_{1 \text{ mA}}$, 89% $E_{1 \text{ mA}}$ and 91% $E_{1 \text{ mA}}$ are applied to the test sample separately. The aging time is 1000 h, and the aging coefficients are 0.394, 0.437 and 0.550 separately. This research will help to further improve the protection level of zinc oxide surge arresters, achieving the deep limitation of grid overvoltage, and improving the security and stability of power systems.

Keywords: ZnO varistor, aging stability, electrical properties, charge rate

PACS: 73.40.Ty, 66.70.Df, 68.37.Hk, 73.43.Fj

DOI: 10.7498/aps.72.20222233

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51777162).

[†] Corresponding author. E-mail: liudj19@126.com



采用Ga掺杂的具有低泄漏电流和高稳定性避雷器ZnO压敏电阻

刘冬季 马圆圆 何金柏 王昊 周远翔 孙冠岳 赵洪峰

ZnO varistors with low leakage current and high stability arrester with Ga doping

Liu Dong-Ji Ma Yuan-Yuan He Jin-Bai Wang Hao Zhou Yuan-Xiang Sun Guan-Yue Zhao Hong-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 067301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222233

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222233>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

外电场下含有缔合缺陷的ZnO/Bi₂O₃界面电学性能

Electrical properties of ZnO/Bi₂O₃ interfaces featuring aggregation defect under external electric fields

物理学报. 2022, 71(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210635>

硼硫协同掺杂金刚石的高压合成与电学性能研究

Synthesis of diamond co-doped with B and S under high pressure and high temperature and electrical properties of the synthesized diamond

物理学报. 2019, 68(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190133>

拉伸形变及电场作用对黑磷烯吸附Si原子电学特性影响的密度泛函理论研究

Density functional theory study on influence of tensile deformation and electric field on electrical properties of Si atom adsorbed on black phosphorene

物理学报. 2021, 70(21): 216301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210812>

He离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响

Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene

物理学报. 2020, 69(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344>

过渡金属原子掺杂对二维CrBr₃电磁学性能的调控

Tunable electronic and magnetic properties of transition-metal atoms doped CrBr₃ monolayer

物理学报. 2021, 70(24): 247401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210936>

多效应铌酸钾钠基透明铁电陶瓷的制备及性能

Preparation and properties of multi-effect potassium sodium niobate based transparent ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(24): 247702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201317>