

# 电涌保护器老化研究的回顾与进展<sup>\*</sup>

盛 汎 徐 伟 冯晓宇 裴晓芳

(南京信息工程大学 江苏省气象探测与信息处理重点实验室 南京 210044)

**摘要:** 电涌保护器(surge protection device)是一种保护装置,对保护电子设备起到至关重要的作用。它能把电子设备中的过电压控制在可承受的范围内,还能抵御冲击电流的冲击,防止电子设备因此而发生损坏。长期工作电压的积累或者短时冲击电流的冲击,SPD不可避免地会发生老化现象,若发现不及时,会对设备产生严重后果。归纳分析了中外学者对 SPD 老化机理的观点及实验进展,SPD 老化程度的检测以及加强 SPD 稳定性能的手段。

**关键词:** SPD 电涌保护器;老化;检测;稳定性

**中图分类号:** TM241.2 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.1050

## Review and progress on the aging of surge protective device

Sheng Feng Xu Wei Feng Xiaoyu Pei Xiaofang

(Jiangsu Key Laboratory of Meteorological Observation and Information Processing, Nanjing  
University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Surge Protective Device is a protection device, referred to as SPD, it plays an important role in the protection of electronic equipment. It makes the transient over-voltage which put into the electronic equipment limit in the acceptable range and withstands the impact of the shock current. It protects electronic equipment from these damages. However, due to the accumulation of long-term working voltage or the impact of short-term shock current, SPD will inevitably lead to aging, if not found in time, electronic equipments will have serious consequences. This paper summarizes the domestic and foreign scholars on the aging mechanism of SPD and its research progress, the detection of SPD aging degree and the method of improving the stability of SPD.

**Keywords:** surge protection device; aging; testing; stability

## 0 引 言

目前,电涌保护器(surge protection device,SPD)广泛应用于各类电子产品,它能把过电压限制在承受范围之内,同时又能泄放瞬时电流,其中最关键的便是核心的非线性元件,使用最广泛的非线性元件就是氧化锌压敏电阻。当电子设备正常工作时,ZnO 压敏电阻处于高阻,此时对电子设备不起任何作用;当有瞬时电流作用于电子设备时,ZnO 压敏电阻瞬间转换成低阻状态,泄放瞬时电流,同时把电子设备两端的电压控制在可承受的范围内;当泄放电流后,ZnO 压敏电阻自动转换成高阻,继续保护电子设备。

电涌保护器承受长期工作电压或瞬时冲击电流后,会逐渐发生老化,主要是其内部核心非线性元件发生老化,如果发现不及时就不能起到保护作用。本文详细介绍了对电涌保护器老化研究的成果,老化程度的检测以及提高稳定性的方法。

## 1 SPD 的老化现象

SPD 的老化可以分为直流老化,交流老化和冲击老化<sup>[1]</sup>。ZnO 压敏电阻长时间在工作电压下工作时,会发生交直流老化。直流老化为 ZnO 非线性电阻的伏安特性曲线发生不对称变化,而相同条件下的交流老化表现为伏安特性曲线发生对称变化<sup>[2]</sup>。冲击老化是由于承受短时冲击电流引起的,是 SPD 最容易发生的老化,同时破坏性最大,会使 SPD 直接失去效用。SPD 发生老化时,它的一些参数也会随之变化。比如静态参数压敏电压会降低,非线性系数会降低,动态参数动态电阻发生变化等。

## 2 SPD 老化机理的研究

SPD 的老化其实就是其核心非线性元件 ZnO 压敏电阻的老化。国内外不少学者对 ZnO 压敏电阻的老化提出了自己的观点并且做了许多研究,提出 SPD 老化机理主要

包括内部离子的迁移,载流子的陷阱效应和化学反应等。

1982年,Chiang等人通过电子显微镜扫描投射,观察了含有添加剂Bi和Co的ZnO压敏电阻在老化过程中晶界附近的成分变化,明显发现在边界位置上,Bi和Co的分布具有不对称性,直观地说明老化是离子迁移的结果。

1985年,Gupta等人提出了一种晶界缺陷模型,最早认为造成老化的原因是填隙锌离子的迁移,形成了晶界缺陷<sup>[3]</sup>。当温度发生变化时,内部的填隙锌离子会迁移到晶界边上,造成势垒高度差,形成耗尽层。而构成这种耗尽层的有两种成分,其中一种离子稳定且带正电荷,另一种离子也带正电荷,但处于亚稳定状态。这些离子的迁移最终引起势垒高度发生变化,造成ZnO压敏电阻发生老化。

热激发电流(TSC),一种研究电解质老化的方法,主要是在连续工作电压下分析电解质的参数,研究其老化。

1989年,Eda等人<sup>[4-5]</sup>最早用热激发电流研究老化,认为稳定的热激发电流可以用来解释添加剂Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相变,即从 $\beta$ 相转变为 $\gamma$ 相,而 $\beta$ 相时处于富氧状态,得出老化的原因与离子的迁移有关。

1991年,Zhang等人通过TSC研究样品前后的伏安特性,并用高注入模型解释势垒高度变化的原因,得出肖特基势垒的变化是由于高浓度载流子的注入在晶界层积累,导致空间电场的改变。

直到2013年,屠幼萍等人<sup>[6]</sup>又利用TSC进一步进行了研究。使用多组样品进行试验,分别放置在加速老化装置中,记录样品的功率损耗情况,又测试了老化后的样品在温度变化时的外电路电流,得到电流与温度变化的曲线。根据功率损耗情况和TSC特性得出,ZnO压敏电阻的老化与填隙锌离子的迁移有关,填隙锌离子的迁移会伴随着老化的持续和空间电荷的积累而加剧,从而造成肖特基势垒发生变化,造成老化,并且最终引起功率损耗。

除了利用TSC研究老化外,1993年,李盛涛等人从可靠性理论出发,提出老化速率概念,认为一般的加速老化试验范围很窄,很难用离子迁移理论来解释。所以分别用不同热处理条件下和优先热处理条件下的样品进行试验,延长加速老化试验时间,提高老化温度,得出老化是一个磨合逐渐稳定的过程,而不是磨损或损耗过程,同时离子迁移和热作用下的扩散这两个过程决定着老化。

1993年,李慧峰等人通过研究ZnO压敏电阻承受大电流冲击前后其介电频谱的改变,来研究老化原因。在实验中,用普通的8/20波形电流发生器和双线示波器进行老化冲击,发现氧化锌非线性电阻的介电频谱遵循介电行为普适规则,梯度因子在宏观上可以衡量氧化锌压敏电阻的老化程度,在微观上ZnO压敏电阻在经受冲击电流作用后,晶界上的电荷会发生迁移,能用偶极子形成了偶极矩的结果解释,这种偶极子的极化建立过程涉及到离子的迁移。

其实利用热激发电流研究老化,偶极子极化的理论,填隙锌离子迁移的理论,晶界缺陷模型都可以看做是离子的

迁移导致势垒高度的变化,从而引起老化。

然而,在1993年,张树高等人<sup>[7]</sup>认为老化到一定程度后撤出外电场,电性虽有一定恢复,但不能完全恢复,可见离子迁移在解释恢复问题是具有不可克服的矛盾。实验中,采集氧化锌压敏电阻的压敏电压,非线性系数,得出氧化锌压敏电阻的电极导电性质近似于线性电阻的导电性质,又通过研究内部结构,得出氧化锌是在承受了电与热的持续作用后才会发生老化的。总结认为:在老化初期仍以离子迁移为主,老化到一定程度后形成线性链,线性链的积累最终形成热击穿。离子迁移是可逆的,线性链是不可逆的。

除了离子迁移理论,在1982年,Sato等人认为载流子迁移后在晶界边上的积累才是造成ZnO压敏电阻老化的原因,这些载流子是电子,而不是离子。在老化过程中会发生载流子迁移,在迁移过程中这些电子被陷阱中心捕获,正是由于这种陷阱效应,导致ZnO压敏电阻发生老化。

1992年,Kourdi等人观察ZnO压敏电阻在局部放电下的老化过程,认为氧化层与潮湿空气发生化学反应生成硝酸,导致表面绝缘材料的腐蚀,同时这种酸使得表面电导率增加,产生高温,使ZnO压敏电阻发生老化。

2006年,Ramírez等人<sup>[8]</sup>认为ZnO压敏电阻老化是由于氧元素的减少与 $\beta$ 相Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的消失。通过在不同温度,不同氧流量下对比实验后发现,在900℃热处理2h,15L/h的氧气流量下,发现ZnO压敏电阻的非线性系数更好,同时氧元素与 $\beta$ 相Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又在晶界边界恢复。

2011年,Takahashi等人<sup>[9]</sup>认为晶界层氧吸附对ZnO压敏电阻的老化具有极大的影响。观察发现,在富氧环境中,有利于ZnO压敏电阻延缓老化进程,甚至能让部分老化复原。微观上,在晶界层附近,氧离子在发生迁移的同时也会进行解吸附,正是这两种作用改变了电荷的分布情况,进而改变肖特基势垒的高度,从而导致老化。

在已有的老化机理的基础上,2012年,张俊峰等人<sup>[10]</sup>又进行了研究,分别进行了直流加电实验,单极性脉冲电流冲击实验,温度冲击实验,采集实验前后压敏电压和漏电流的值,分析它们的变化率,提出了老化的另外两个原因。一是高电压下晶界的逆电压效应和电致伸缩效应,二是在电涌电流的冲击作用下,温度会发生骤变,容易引起冲击,离子迁移使势垒高度降低,电致伸缩不可逆和温度骤变时使势垒高度升高,从而导致老化。

2014年,刘琦等人<sup>[11]</sup>对直流ZnO压敏电阻的老化过程进行了研究,在实验中,对多组压敏电阻进行正负极性的电流波冲击,观察分析得出,ZnO压敏电阻的老化与直流电压和冲击电流的极性有关,受同极性冲击老化现象明显,不同极性的冲击老化现象反而不明显。

综上分析,虽然许多学者对ZnO压敏电阻的老化机理持不同的意见,但都提到是势垒的变化导致了老化。微观上,ZnO晶粒的能级比晶界的能级高,自由电子会依据能

极高到能级低的方向发生迁移。当处于平衡状态时,晶粒表面因丢失电子而带正电,这样就形成了一个势垒,这个势垒有高度,从晶粒表面延伸到晶粒体内,因为这片区域只带正电荷,所以被称为耗尽层,邻近的两个 ZnO 晶粒与它们之间的晶界层各自形成一个势垒,即双肖特基势垒<sup>[11]</sup>。当有电流冲击时,晶界上电荷的平衡会被打破,电荷会再次进行分布,长久积累后,势垒高度会发生变化,从而引起老化,所以说 ZnO 压敏电阻的老化是一个老化积累的过程。如图 1 所示, $d$  为肖特基势垒的高度, $D$  为变化后的肖特基势垒高度。

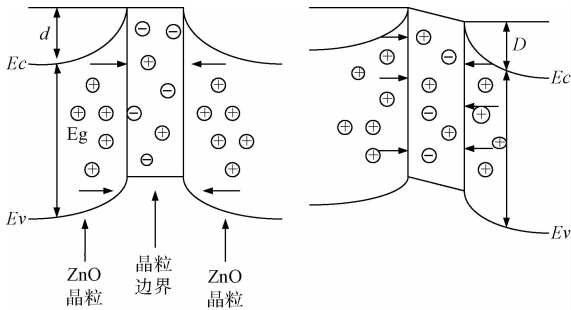


图 1 ZnO 压敏电阻双肖特基势垒能带图

### 3 SPD 老化预警研究

SPD 发生老化,其 ZnO 压敏电阻静态参数也会发生变化,比如压敏电压呈现降低趋势,漏电流呈现增大趋势等。现阶段,检测方法所判定的依据是静态参数的变化(压敏电压和漏电流),然而这两个参数具有一定的滞后性,即当检测出这两个参数有明显变化时,ZnO 压敏电阻的老化已经很严重了;而在发现老化到一定程度之前,ZnO 压敏电阻的静态参数值都在测试的标准范围之内,这就造成一些产品的损失<sup>[12]</sup>。比如某个产品长期承受冲击电流后已经老化到一定程度了,但压敏电压和漏电流的检测值却仍在标准范围之内。

2005 年,李军浩等人<sup>[13]</sup>提出一种利用单次流通能量来分析 ZnO 压敏电阻老化的方法,通过研究发现,ZnO 压敏电阻在给定波形幅值的冲击下所吸收的能量,即 ZnO 压敏电阻的能量损耗是说明其运行性能的重要参数,通过分析能量损耗,可以判断压敏电阻的老化程度。

2010 年,杨仲江等人<sup>[14]</sup>认为仅靠压敏电阻两个静态参数的变化还不能及时判断 SPD 的老化程度。通过冲击实验,热稳定实验研究压敏电阻的非线性系数  $\alpha$ , SPD 在老化过程中,ZnO 压敏电阻的非线性系数  $\alpha$  会降低,不同的环境氛围, $\alpha$  的降低程度不同。在 2011 年,又通过冲击实验,热稳定实验,受潮实验研究压敏电阻的电容量,得出在老化过程中,电容量会随之变大,不同的环境下,电容增大量也不一样<sup>[15]</sup>。

2013 年,徐乐等人<sup>[16]</sup>研究 ZnO 压敏电阻的动态电阻。

不同波形的冲击下,电阻变化呈现不同的趋势。在 8/20 波形冲击下,测出的动态电阻呈“U”型分布,变化范围细微,没有发生明显漂移,几乎与原来的一致;在 10/350 波形冲击下,测出的动态电阻呈现出规则的震荡情况。在不同的测试老化波形下,动态电阻发生变化的原因都有所不同。8/20 波形冲击下老化时,动态电阻由于势垒高度变低而呈现下降趋势。10/350 波形冲击下老化时,离子发生迁移,肖特基势垒发生畸变,动态电阻因此会呈现出不规则震荡。热稳定交流老化时,动态电阻先上升后下降,上升是因为压敏电阻的热恢复性能,下降是因为压敏片的热融穿,压敏电阻内部的结构遭到破坏,造成非线性能力消失。

压敏电阻的还有一个参数,就是它的残压比,经常用于衡量它的性能。将压敏电阻在大电流区的残压特性同中小电流区的压敏电压特性有效地结合,能够很好地衡量压敏电阻的冲击性能。在 2014 年,陈璞阳等人<sup>[17]</sup>研究 ZnO 压敏电阻的残压比得出,在冲击老化过程中,ZnO 压敏电阻的残压值变化范围不大,晶界层因受冲击而发生改变,造成了残压比的细微变化;在标称电流冲击下,随着冲击次数的增加,残压比呈现出先降低,再慢慢增加,最后迅速上升的变化趋势。

2016 年,徐乐等人<sup>[18]</sup>提出了一种诊断 ZnO 压敏电阻老化的新方法——回复电压法。这是一种基于时域条件,表征介质极化特性的一种方法,通过测量介质极化后所得的回复电压曲线,再综合其它数据可有效判断老化情况,提高了诊断 ZnO 压敏电阻老化的及时性以及准确性。

综合分析 SPD 核心 ZnO 压敏电阻的压敏电压,漏电流,非线性系数,动态电阻,残压比,能量损耗可以更精准地检测 SPD 的老化,甚至预警老化,避免了静态参数在合理范围内而 SPD 已经发生老化的情况。

### 4 提高 SPD 稳定性的方法

SPD 的核心就是其内部的 ZnO 压敏电阻,提高 SPD 的稳定性,也就是要提高 ZnO 压敏电阻的稳定性。目前,大多数学者普遍认为是离子迁移造成了老化,所以为了提高稳定性,应采用各种方法抑制离子迁移过程。

1983 年,吴庆华等人用热处理的方法对 ZnO 压敏电阻进行实验,并对热处理后的样品进行观察分析,发现在空气中进行热处理能提高 ZnO 压敏电阻的性能。认为主要作用就是使样品持续发生氧化,这样一方面增大表面受主态浓度以及改变表面态能级分布。另一方面由于氧离子会从晶界扩散入晶界层中,同时也会扩散到晶粒内部,促进填隙锌离子和氧离子的结合,并且改变分布状况,使稳定性得到改善。

1998 年,任省平从生产工艺的角度研究了改善 ZnO 压敏电阻性能的方法。原材料的粒度和均匀性至关重要,喷雾造粒是重要手段之一;在密闭的环境下制备能有效地减少 Bi 元素的挥发,并且有利于控制添加成分的比例;在产

品成型时施加压力,可以提高压敏电阻生坯密度,提高抗老化能力。

2005年,张锋等人<sup>[19]</sup>在制备 ZnO 压敏电阻时在高温下添加了银,探究了添加银的剂量对压敏电阻烧结特性和电性能的影响。结果表明,添加银会使得 ZnO 压敏电阻烧结后的质地变得疏松不紧致,而适量的银则会提高它的电性能。

2010年,王玉平等人在<sup>[20]</sup>在制备时添加了不同的添加剂,比如  $\text{Ag}_2\text{O}$  等,这些添加剂都具有延缓压敏电阻老化的作用,进而有助于提高 ZnO 压敏电阻的抗老化性能。研究发现,在 ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系压敏电阻片中添加适度的  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,能有效地提高压敏电阻的使用时间;在 ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系压敏电阻片中添加适度的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,可以延长压敏电阻在交直流老化下的使用寿命,并且能有效地改善它在承受大电流冲击下的非线性特性。

2011年,黄国贤等人<sup>[21]</sup>在用普通陶瓷制备 ZnO 压敏电阻时,添加了  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,发现不同量的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  对压敏电阻的性能具有不同的影响。当加入 0.75% 的  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  时,ZnO 压敏电阻致密度均匀,电性能以及通流能力得到改善。同年,何默等人<sup>[22]</sup>提出用纳米材料替代原来的微米材料,并用纳米复合技术制作 ZnO 压敏电阻,可降低生产成本,提高压敏电阻的电性能。

2012年,代礼彬等人<sup>[23]</sup>用高频等离子法制作纳米材料,并在制备 ZnO 压敏电阻时加入,通过观察发现,当烧结温度在 1 080~1 120 °C 时,制备的压敏电阻性能更好。

2013年,孙丹峰等人<sup>[24]</sup>从 X 射线衍射晶格常数的测定和热激发电流的分析推测认为,热处理使  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相变成  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相晶胞体积大,能有效地堵住晶界,并且阻碍氧离子的迁移,从而能有效地稳定晶界势垒。

## 5 结 论

SPD 的老化也就是其核心 ZnO 压敏电阻的老化,在外力及环境的作用下其性能出现劣化的现象。伴随着老化的发生,ZnO 压敏电阻的压敏电压和非线性系数会呈现降低的趋势,漏电流会呈现增大的趋势,动态电阻也会产生不同的变化。经过国内外学者的研究,提出了许多不同的老化机理。大多数学者倾向于离子的迁移,导致势垒发生变化,从而引起老化。目前,针对老化问题,采取了许多措施,比如采集各项参数综合判断老化的方法,比如采用化学法和热处理从源头改善压敏电阻的稳定性的方法。更有一些新型的 SPD 正在研究,比如新型石墨间隙 SPD<sup>[25]</sup>,新型 ZnO 压敏电阻片 SPD<sup>[26]</sup>等。因此,更加系统深入地了解 SPD 的老化问题对电子行业的生产和制造具有现实指导意义。

## 参考文献

[1] 刘俊,何金良,胡军,等. ZnO 压敏电阻老化机理的研究进展[J]. 电工电能新技术,2010,29(3):63-67.

- [2] 陈勇伟,王晶晶,王琦,等. 氧化锌压敏电阻老化分析[J]. 建筑电气,2014(6):44-49.
- [3] GUPTA T K,CARLSON W G. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor [J]. Journal of Materials Science,1985,20(10):3487-3500.
- [4] EDA K. Zinc oxide varistors[J]. Electrical Insulation Magazine IEEE,1989,5(6):28-30.
- [5] EDA K, MATSUOKA M. Thermally stimulated current in nonohmic ZnO ceramics [J]. Japanese Journal of Applied Physics,1977,16(11):195-196.
- [6] 屠幼萍,何洁,王倩,等. 氧化锌压敏电阻片的热刺激电流测试研究[J]. 中国电机工程学报,2010,30(33):116-121.
- [7] 张树高,季幼章. 氧化锌压敏电阻的老化机理[J]. 功能材料,1993(6):529-532.
- [8] RAMIREZ M A, SIMES A Z, BUENO P R. Importance of oxygen atmosphere to recover the ZnO-based varistors properties [J]. Journal of Materials Science,2006,41(19):6221-6227.
- [9] TAKAHASHI K, MIYOSHI T, MAEDA K, et al. Degradation of zinc oxide varistors [J]. Mrs Online Proceeding Library, 2011, doi: 10.1557/PROC-5-399.
- [10] 张俊峰,夏波,孙丹峰. 氧化锌压敏电阻老化机理再探索[J]. 电源世界,2012(6):38-42.
- [11] 刘琦,赵军,张利华,等. 直流氧化锌压敏电阻老化过程的研究[C]. 2013 输变电年会,2013.
- [12] 张欣,行鸿彦,杨天琦,等. 工频过电压耐受下氧化锌压敏电阻冲击老化性能研究[J]. 电测与仪表,2014,51(14):32-37.
- [13] 李军浩,王晶,寇小,等. 利用单次流通能量分析氧化锌压敏电阻老化程度的研究[J]. 电瓷避雷器,2005(4):31-34.
- [14] 杨仲江,张彬,柴健,等. 氧化锌压敏电阻老化过程中非线性系数变化的研究[J]. 电子元件与材料,2011,30(9):27-30.
- [15] 杨仲江,陈琳,杜志航,等. 氧化锌压敏电阻劣化过程中电容量变化的分析应用[J]. 高电压技术,2010,36(9):2167-2172.
- [16] 徐乐,杨仲江,柴建,等. 不同脉冲电流作用下氧化锌压敏电阻伏安特性分析[J]. 电瓷避雷器,2013(4):78-84.
- [17] 陈璞阳,杨仲江,李祥超,等. 压敏电阻冲击老化过程中残压比变化的分析[J]. 电瓷避雷器,2014(2).
- [18] 徐乐,游志远,胡玉玲,等. 基于回复电压法的 ZnO 压敏电阻冲击老化诊断[J]. 气象科技,2016,44(1):136-141.
- [19] 张锋,齐立祯,羊新胜,等. Ag/ZnO 基陶瓷复合材料

- 的微结构和电学行为[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(4):16-19.
- [20] 王玉平, 彭敏, 徐素萍, 等. 改善 ZnO 压敏电阻老化特性的研究[J]. 电瓷避雷器, 2010(6):25-28.
- [21] 黄国贤, 姜胜林, 郭立, 等. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 掺杂对氧化锌压敏电阻性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(9):24-26.
- [22] 何默, 夏仓其. 纳米复合技术改善工业 ZnO 压敏电阻避雷器微观结构及电性能的研究[J]. 科学之友, 2011(4):3-4.
- [23] 代礼彬, 梁焯, 张瑜. 纳米添加对氧化锌压敏电阻性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(4):68-70.
- [24] 孙丹峰. 热处理对氧化锌压敏电阻的影响[C]. 中国电子学会敏感技术分会第十五届电压敏学术年会, 2013.
- [25] 邓猛, 冯桂力, 张彬, 等. 新型石墨间隙电涌保护器的研究[J]. 电瓷避雷器, 2013(4):122-126.
- [26] 王玉平, 李盛涛. 新型 ZnO 压敏电阻片的研究进展[C]. 中国电子学会敏感技术分会电压敏学术年会, 2005.

### 作者简介

**盛泓**, 工学硕士, 主要研究方向为电涌保护器。

E-mail: 18351812103@163.com

**徐伟**, 高级实验师, 副教授, 主要研究方向为信号处理及仪器仪表。