



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103336210 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201310269340. X

(22) 申请日 2013. 06. 28

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园 1 号

(72) 发明人 何金良 程晨璐 胡军 曾嵘

张波 余占清

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 罗文群

(51) Int. Cl.

G01R 31/00(2006. 01)

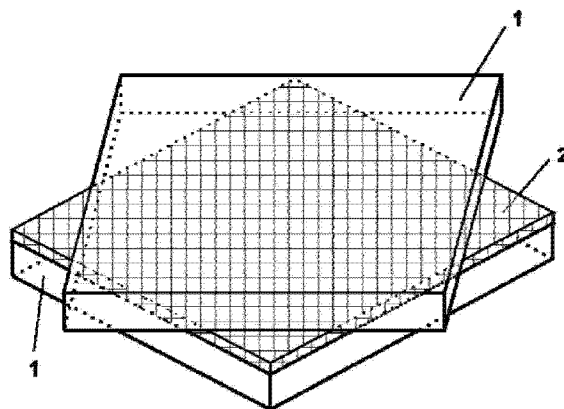
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法

(57) 摘要

本发明涉及一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,属于电工材料技术领域。首先制备了具有双晶结构的氧化锌样品;然后针对氧化锌样品进行电、热或电热共存的老化,并在老化过程中进行电声脉冲法空间电荷测量,从而得到不同老化程度时氧化锌样品的晶界临近区域空间电荷的分布情况。本发明的老化特性测试方法可在老化过程中直接观测到氧化锌压敏电阻内部的带电离子迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。



1. 一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

(1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品:

(1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶,对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态,氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [0001]、[11-20] 或 [10-10];

(1-2) 制备流延浆料,流延浆料中各组分的质量百分比为:

金属氧化物混合粉料	50%;
去离子水	41.4%,
聚乙烯醇 PVA	3%,
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%,
甘油	2.7%,
正丁醇	0.9%,
司盘-20	1.5%,

上述金属氧化物混合粉料中,各组分的质量百分比为:

Bi ₂ O ₃	40~60%
MnO ₂	15~30%
Co ₂ O ₃	15~30%
Cr ₂ O ₃	0~15%
Ag ₂ O	0~15%
Sb ₂ O ₃	0~15%
SiO ₂	0~15%
Ni ₂ O ₃	0~15%
Al ₂ O ₃	0~15%,

将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 6 ~ 12 小时,得到混合均匀的水基浆料。

(1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 50 ~ 200 微米的掺杂薄膜,在 60 ~ 80℃ 温度下干燥 4 ~ 6 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

(1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 0 ~ 90°,得到具有不同共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品;

(1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050℃,保温 60 分钟后,随炉冷却;

(2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 1 ~ 3V 的直流偏压,并使环境温度从 0 ~

80℃逐渐升温,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 1 ~ 10 纳秒、幅值为 10 ~ 100 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

(3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,尤其涉及一种基于空间电荷的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,属于电工材料技术领域。

背景技术

[0002] ZnO 压敏电阻具有优异的非线性伏安特性和较好的冲击能量吸收能力,是电力系统中金属氧化物避雷器的核心元件。在电力系统的长期工作电压或瞬时冲击电流作用下,ZnO 压敏电阻阀片会出现老化现象,从而对电力系统的安全稳定运行造成潜在的威胁。特别是近年来,随着大规模特高压直流输电工程的建设与投运,长期直流电压作用下 ZnO 压敏电阻阀片相较于交流情况下老化情况更为恶劣,成为了制约直流输电技术发展的重要瓶颈。

[0003] 现有的 ZnO 压敏电阻老化测试方法往往局限于 ZnO 压敏电阻在承受一定时间的电、热或电热共存的老化试验之后表面特征的测量对比,如观察老化前后非线性系数、泄漏电流、扫描电镜下的微观结构等的变化,而无法揭示其内在的成因与特性。学术界基于一系列间接的实验证据普遍认为,ZnO 压敏电阻的老化成因是在电与热的共同作用下,压敏电阻内部的晶界区域发生了离子迁移与中和,使晶界区域的双肖特基势垒下降,从而导致了老化现象的产生,但是晶界区域离子的迁移过程从未被直接观测到。屠幼萍等曾针对 ZnO 压敏电阻阀片使用脉冲电声法(以下简称 PEA)进行测量,试图通过测量其内部的空间电荷分布的改变来揭示离子迁移过程。PEA 法的基本原理是:对待测样品施加的纳秒级的电脉冲会诱使样品内部的电荷产生摄动,该摄动会产生一个沿着样品厚度方向传播的声波,使用压电传感器将声波转换成电信号并用示波器进行观测。获得的电信号的幅值与电荷的密度相关,而电信号的时延则与电荷的具体位置相关。PEA 法一般用于片状样品的测量,并默认该片状样品内部的空间电荷分布只沿着样品厚度方向发生改变。但是普通的氧化锌压敏电阻阀片内部的晶界结构是蜿蜒曲折的复杂三维网络,晶界附近的带电离子在外界施加的纳秒级电脉冲作用下产生的声波信号亦会向三维方向产生散射,从而得到的最终空间电荷分布无法正确描述内在的带电离子分布情况。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提出一种氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,尤其涉及一种基于空间电荷的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,改变已有的老化特性测试方法,以正确描述氧化锌压敏电阻单晶界中带电离子随时间的分布情况,从而得到 ZnO 压敏电阻老化过程中内在的变化。

[0005] 本发明提出的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品:

[0007] (1-1)制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶,对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态,氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [0001]、

[11-20] 或 [10-10] ;

[0008] (1-2) 制备流延浆料,流延浆料中各组分的质量百分比为:

[0009]

金属氧化物混合粉料	50%;
去离子水	41.4%,
聚乙烯醇 PVA	3%,
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%,
甘油	2.7%,
正丁醇	0.9%,
司盘-20	1.5%,

[0010] 上述金属氧化物混合粉料中,各组分的质量百分比为:

[0011]

Bi ₂ O ₃	40~60%
MnO ₂	15~30%
Co ₂ O ₃	15~30%
Cr ₂ O ₃	0~15%
Ag ₂ O	0~15%
Sb ₂ O ₃	0~15%
SiO ₂	0~15%
Ni ₂ O ₃	0~15%
Al ₂ O ₃	0~15%,

[0012] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 6 ~ 12 小时,得到混合均匀的水基浆料。

[0013] (1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 50 ~ 200 微米的掺杂薄膜,在 60 ~ 80℃温度下干燥 4 ~ 6 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

[0014] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 0 ~ 90°,得到具有不同共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品;

[0015] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050℃,保温 60 分钟后,随炉冷却;

[0016] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 1 ~ 3V 的直流偏压,并使环境温度从 0 ~ 80℃逐渐升温,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 1 ~ 10 纳秒、幅值为 10 ~ 100 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

[0017] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷

分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0018] 本发明提出的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,具有以下优点:

[0019] 1、本发明的测试方法中,制备的用于进行电声脉冲法测量的氧化锌样品,具有双晶结构,内部空间电荷分布仅沿厚度方向改变,从而能够正确直观地描述氧化锌压敏电阻样品内部的带电离子分布情况,进而得到氧化锌压敏电阻单晶界的老化特性。

[0020] 2、本发明测试方法,其测试过程中,使氧化锌压敏电阻样品同时在不同电压和不同温度下进行试验,因此本发明方法可以用于研究电和热环境对氧化锌压敏电阻老化的影响,为工程应用提供可靠的理论依据。

附图说明

[0021] 图1为本发明测试方法中制备的具有双晶结构的氧化锌样品结构示意图。

[0022] 图2为采用电声脉冲法测量得到双晶氧化锌样品的晶界临近区域空间电荷在电压作用下随时间的分布变化图。

[0023] 图1中,1为氧化锌单晶,2为掺杂薄膜。

具体实施方式

[0024] 本发明提出的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,包括以下步骤:

[0025] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品:

[0026] (1-1)制备一块长为20毫米、宽为20毫米、高为2毫米的氧化锌单晶,对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态,氧化锌单晶的接触面晶轴取向为[0001]、[11-20]或[10-10];

[0027] (1-2)制备流延浆料,流延浆料中各组分的质量百分比为:

[0028]

金属氧化物混合粉料	50%;
去离子水	41.4%,
聚乙烯醇 PVA	3%,
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%,
甘油	2.7%,
正丁醇	0.9%,
司盘-20	1.5%,

[0029] 上述金属氧化物混合粉料中,各组分的质量百分比为:

[0030]

Bi_2O_3	40~60%
MnO_2	15~30%
Co_2O_3	15~30%
Cr_2O_3	0~15%
Ag_2O	0~15%
Sb_2O_3	0~15%
SiO_2	0~15%
Ni_2O_3	0~15%
Al_2O_3	0~15%,

[0031] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 6 ~ 12 小时,得到混合均匀的水基浆料。

[0032] (1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 50 ~ 200 微米的掺杂薄膜,在 60 ~ 80℃温度下干燥 4 ~ 6 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

[0033] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 0 ~ 90°,得到具有不同共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品,其结构如图 1 所示,图 1 中,1 为氧化锌单晶,2 为掺杂薄膜;

[0034] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050℃,保温 60 分钟后,随炉冷却;

[0035] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 1 ~ 3V 的直流偏压,并使环境温度从 0 ~ 80℃逐渐升温,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 1 ~ 10 纳秒、幅值为 10 ~ 100 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

[0036] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0037] 以下介绍本发明测试方法的实施例:

[0038] 实施例 1

[0039] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,制备了具有双晶结构的氧化锌样品,并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量,具体如下:

[0040] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品:

[0041] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶,对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态,氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [0001];

[0042] (1-2) 制备流延浆料,流延浆料中各组分的质量百分比为:

[0043]

金属氧化物混合粉料	50%;
去离子水	41.4%,
聚乙烯醇 PVA	3%,
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%,
甘油	2.7%,
正丁醇	0.9%,
司盘-20	1.5%,

[0044] 上述金属氧化物混合粉料中,各组分的质量百分比为:

[0045] Bi₂O₃ 58%

[0046] MnO₂ 22%

[0047] Co₂O₃ 20%

[0048] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 8 小时,得到混合均匀的水基浆料。

[0049] (1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 100 微米的掺杂薄膜,在 70 度温度下干燥 5 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

[0050] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 21.79°,得到具有 $\Sigma 7$ 共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品(如附图 1);

[0051] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050°C,保温 60 分钟后,随炉冷却;

[0052] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 3V 的直流偏压,并使环境温度保持在 50°C,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 3 纳秒、幅值为 40 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

[0053] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性,如图 2 所示,从图中可以看出,采用本发明提出的基于空间电荷的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法后,老化过程中,双晶内部右侧的正电荷密度随着时间不断降低,即负偏压侧的耗尽层中的施主离子发生了迁移,与负偏压侧的负电荷界面态发生中和,导致了负偏压侧的肖特基势垒降低导致了老化;而左侧的电荷密度基本不变,即正偏压侧相对而言基本不变。从而获得了离子迁移与中和的直接证据,得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0054] 实施例 2

[0055] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,制备了具有双晶结构的氧化锌样品,并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量,具体如下:

[0056] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品：

[0057] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶，对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态，氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [11-20]；

[0058] (1-2) 制备流延浆料，流延浆料中各组分的质量百分比为：

[0059]

金属氧化物混合粉料	50%；
去离子水	41.4%，
聚乙烯醇 PVA	3%，
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%，
甘油	2.7%，
正丁醇	0.9%，
司盘-20	1.5%，

[0060] 上述金属氧化物混合粉料中，各组分的质量百分比为：

[0061] Bi₂O₃ 50%

[0062] MnO₂ 26%

[0063] Co₂O₃ 24%

[0064] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 10 小时，得到混合均匀的水基浆料。

[0065] (1-3) 采用水基流延的方法，用上述流延浆料制备厚度为 150 微米的掺杂薄膜，在 80 度温度下干燥 4 小时，将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块；

[0066] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠，制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构，其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合，并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 30°，得到共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品；

[0067] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中，加热至 1050° C，保温 60 分钟后，随炉冷却；

[0068] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 2V 的直流偏压，并使环境温度从 60℃ 逐渐升温，每隔 10 分钟，对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 6 纳秒、幅值为 20 伏的电脉冲，采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布，得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号；

[0069] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理，并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号，根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小，观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和，从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0070] 实施例 3

[0071] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法，制备了具有双晶结构的氧化锌样品，并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量，具体如下：

[0072] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品：

[0073] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶，对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态，氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [10-10]；

[0074] (1-2) 制备流延浆料，流延浆料中各组分的质量百分比为：

[0075]

金属氧化物混合粉料	50%；
去离子水	41.4%，
聚乙烯醇 PVA	3%，
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%，
甘油	2.7%，
正丁醇	0.9%，
司盘-20	1.5%，

[0076] 上述金属氧化物混合粉料中，各组分的质量百分比为：

[0077]

Bi ₂ O ₃	42%
MnO ₂	17%
Co ₂ O ₃	16%
Cr ₂ O ₃	5%
Ag ₂ O	4%
Sb ₂ O ₃	4%
SiO ₂	4%
Ni ₂ O ₃	4%
Al ₂ O ₃	4%

[0078] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 7 小时，得到混合均匀的水基浆料。

[0079] (1-3) 采用水基流延的方法，用上述流延浆料制备厚度为 90 微米的掺杂薄膜，在 60 度温度下干燥 6 小时，将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块；

[0080] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠，制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构，其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合，并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 55.88°，得到具有 $\Sigma 41$ 共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品；

[0081] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中，加热至 1050° C，保温 60 分钟后，随炉冷却；

[0082] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 3V 的直流偏压，并使环境温度从 20°C 逐渐升温，每隔 10 分钟，对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 1 纳秒、幅值为 80 伏的电脉冲，采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布，得到跟测量时间的氧化锌

样品的空间电荷分布信号；

[0083] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理，并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号，根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小，观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和，从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0084] 实施例 4

[0085] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法，制备了具有双晶结构的氧化锌样品，并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量，具体如下：

[0086] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品：

[0087] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶，对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态，氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [0001]；

[0088] (1-2) 制备流延浆料，流延浆料中各组分的质量百分比为：

[0089]

金属氧化物混合粉料	50%；
去离子水	41.4%，
聚乙烯醇 PVA	3%，
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%，
甘油	2.7%，
正丁醇	0.9%，
司盘-20	1.5%，

[0090] 上述金属氧化物混合粉料中，各组分的质量百分比为：

[0091]

Bi ₂ O ₃	40%
MnO ₂	15%
Co ₂ O ₃	15%
Cr ₂ O ₃	13%
Ag ₂ O	12%
Sb ₂ O ₃	5%

[0092] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 11 小时，得到混合均匀的水基浆料。

[0093] (1-3) 采用水基流延的方法，用上述流延浆料制备厚度为 110 微米的掺杂薄膜，在 80 度温度下干燥 4 小时，将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块；

[0094] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠，制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构，其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合，并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 9.43°，得到具有 $\Sigma 37$ 共

格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品；

[0095] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中，加热至 1050° C，保温 60 分钟后，随炉冷却；

[0096] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 2V 的直流偏压，并使环境温度从 30℃ 逐渐升温，每隔 10 分钟，对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 5 纳秒、幅值为 20 伏的电脉冲，采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布，得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号；

[0097] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理，并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号，根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小，观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和，从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0098] 实施例 5

[0099] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法，制备了具有双晶结构的氧化锌样品，并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量，具体如下：

[0100] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品：

[0101] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶，对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态，氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 [11-20]；

[0102] (1-2) 制备流延浆料，流延浆料中各组分的质量百分比为：

[0103]

金属氧化物混合粉料	50%；
去离子水	41.4%，
聚乙烯醇 PVA	3%，
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%，
甘油	2.7%，
正丁醇	0.9%，
司盘-20	1.5%，

[0104] 上述金属氧化物混合粉料中，各组分的质量百分比为：

[0105]

Bi_2O_3	40%
MnO_2	15%
Co_2O_3	15%
Cr_2O_3	0%
Ag_2O	0%
Sb_2O_3	12%
SiO_2	11%
Ni_2O_3	7%
Al_2O_3	0%

[0106] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 12 小时,得到混合均匀的水基浆料。

[0107] (1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 80 微米的掺杂薄膜,在 60 度温度下干燥 6 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

[0108] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 30° ,得到具有不同共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品;

[0109] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050°C ,保温 60 分钟后,随炉冷却;

[0110] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 3V 的直流偏压,并使环境温度从 80°C 逐渐升温,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 4 纳秒、幅值为 30 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

[0111] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

[0112] 实施例 6

[0113] 按照本发明专利说明书部分介绍的氧化锌压敏电阻单晶界老化特性的测试方法,制备了具有双晶结构的氧化锌样品,并在氧化锌样品的老化实验过程中进行了空间电荷测量,具体如下:

[0114] (1) 制备用于空间电荷测量的具有双晶结构的氧化锌样品:

[0115] (1-1) 制备一块长为 20 毫米、宽为 20 毫米、高为 2 毫米的氧化锌单晶,对氧化锌单晶的用于接触掺杂薄层的接触面打磨成镜面态,氧化锌单晶的接触面晶轴取向为 $[10-10]$;

[0116] (1-2) 制备流延浆料,流延浆料中各组分的质量百分比为:

[0117]

金属氧化物混合粉料	50%;
去离子水	41.4%,
聚乙烯醇 PVA	3%,
聚丙烯酸铵 PAA-NH ₄	0.5%,
甘油	2.7%,
正丁醇	0.9%,
司盘-20	1.5%,

[0118] 上述金属氧化物混合粉料中,各组分的质量百分比为:

[0119]

Bi ₂ O ₃	40%
MnO ₂	15%
Co ₂ O ₃	15%
Cr ₂ O ₃	0%

[0120]

Ag ₂ O	0%
Sb ₂ O ₃	0%
SiO ₂	5%
Ni ₂ O ₃	12%
Al ₂ O ₃	13%

[0121] 将用于制备流延浆料的上述组分混合并球磨 7 小时,得到混合均匀的水基浆料。

[0122] (1-3) 采用水基流延的方法,用上述流延浆料制备厚度为 130 微米的掺杂薄膜,在 80 度温度下干燥 4 小时,将得到的掺杂薄膜切割成与氧化锌单晶的上述接触面相同面积的小块;

[0123] (1-4) 将上述制备的氧化锌单晶与上述掺杂薄膜小块相叠,制成一个 ZnO 单晶—掺杂薄膜—ZnO 单晶的三明治结构,其中掺杂薄膜与上述接触面紧密贴合,并使两个 ZnO 单晶中的一个 ZnO 单晶相对于掺杂薄膜和另一个 ZnO 单晶共轴旋转 38.94°,得到具有 $\Sigma 27$ 共格晶界类型的双晶结构 ZnO 样品;

[0124] (1-5) 将上述 ZnO 样品置于磨具中,加热至 1050° C,保温 60 分钟后,随炉冷却;

[0125] (2) 对上述氧化锌样品的上下表面持续施加 3V 的直流偏压,并使环境温度从 40°C 逐渐升温,每隔 10 分钟,对氧化锌样品的上下表面施加脉冲宽度为 3 纳秒、幅值为 30 伏的电脉冲,采用电声脉冲法测量氧化锌样品内部的空间电荷分布,得到跟测量时间的氧化锌样品的空间电荷分布信号;

[0126] (3) 将上述空间电荷分布信号进行去噪、去卷积处理,并从各测量时间的空间电荷分布信号中截取晶界临近区域的信号,根据晶界临近区域信号中氧化锌样品内不同位置的空间电荷幅值的减小,观测氧化锌样品内部的带电离子的迁移与中和,从而得到氧化锌压敏电阻的单晶界老化特性。

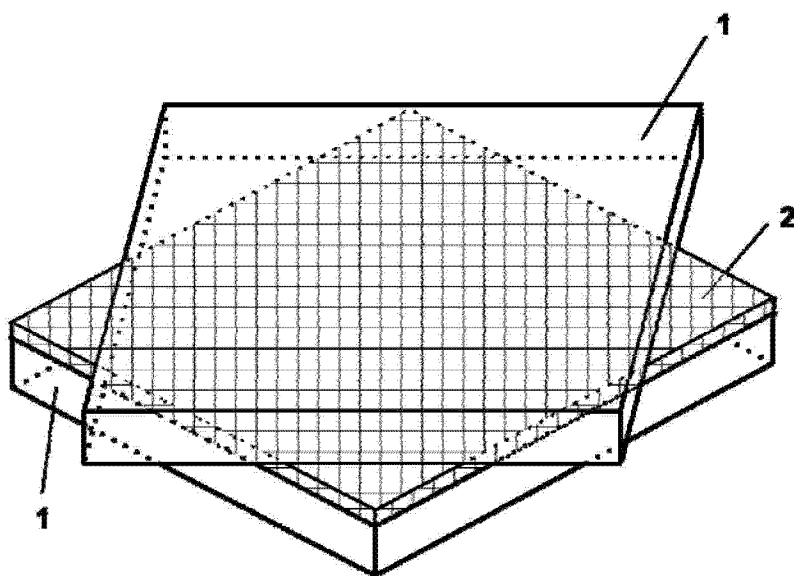


图 1

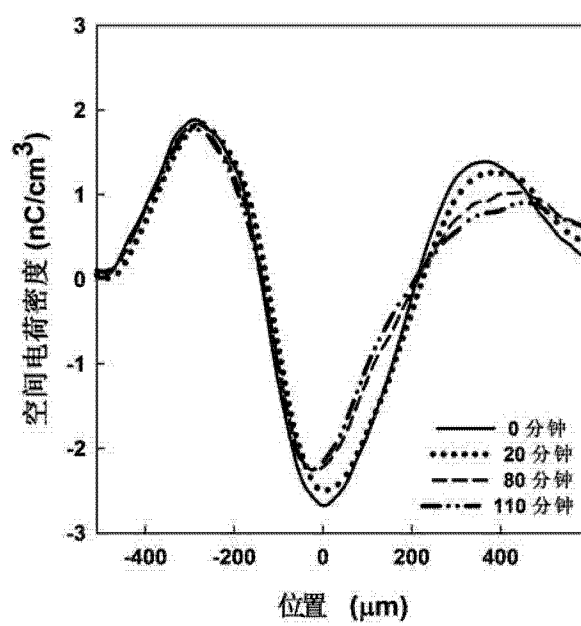


图 2