УДК 539.216.2:621.316.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ВАРИСТОРНЫХ СТРУКТУР

А.В. Иванченко.
Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара.

The modeling results of the kinetics of temperature and concentration changes of surface electronic states in the process of oxygen desorption at heating ceramic varistor structures by the flowing electric current are presented. It is found that the recovery time of concentration of surface electronic states of varistor after the exposure of high-voltage pulse may be adjusted to almost five hours. It is shown that under the forced mode tests of varistors on the stability for the correct evaluation of the degradation parameters it is necessary to pause after removing test specimens from the thermostat lasting at least three hours.

Keywords: *varistor structure, high-voltage pulse, temperature, desorption, adsorption, degradation, intercrystallite potential barrier, surface electronic states.*

Введение

Одной из проблем, связанной с совершенствованием производства металлооксидных варисторных керамик, является изучение явлений деградации их электрических свойств в процессе эксплуатации. В [1; 2] показано, что ряд наблюдаемых при этом явлений, в частности: симметричная деформация вольт-амперных характеристик (ВАХ) варисторных структур [3; 4], приводящая при значительных токах к S-образному их виду, снижение их классификационного напряжения (U_c) и коэффициента нелинейности ($= d(lnI)/d(lnU)$, где I и U – ток и прилагаемое напряжение) [1-6], определяется тепловыми факторами и, в частности, их влиянием на концентрацию поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границах кристаллитов ZnO, контролируемою процессами адсорбции-десорбции кислорода. Как известно, изменение концентрации указанных ПЭС обусловливает вариацию параметров межкристаллитного потенциального барьера (МПБ) керамики (его высоты и ширины), ответственных за основное функциональное свойство варисторов – нелинейность ВАХ [2].

1. Постановка задачи

Изменение температуры варисторной структуры имеет место при приложении к ней высоковольтных (грозовых 8/20 мкс или коммутационных 20/1000 мкс [2; 6-8]) импульсов и ее увеличение при форсированных испытаниях на стабильность [2; 3; 5]. Изучение кинетики поведения варисторных структур в указанных ситуациях является одной из наиболее важных задач совершенствования производства и эксплуатации варисторных изделий на основе металлооксидной керамики.

В настоящей работе проанализирована кинетика изменений температуры и связанной с ней концентрации адсорбированных отрицательно заряженных ионов кислорода, которые формируют МПБ.

2. Уравнения кинетики в рамках термодесорбционной модели деградации

Для учета тепловых эффектов в статических характеристиках использовалось известное уравнение [1]

$$C\frac{dT}{dt} = jE - \frac{a}{V}(T - T_0), \qquad (1)$$

где C и a – удельная теплоемкость кристаллического ZnO (~3.2 Дж·К$^{-1}$·см$^{-3}$) и коэффициент теплоотдачи варистора; V – объем варистора; T и dT/dt – средняя температура в структуре и скорость ее изменения; T_0 – температура окружающей среды; E и J – напряженность электрического поля и плотность тока через варистор определяемые из его ВАХ с использованием модели структуры керамики в виде системы с идентичными барьерами [9; 10].

Коэффициент теплоотдачи варистора *a* оценивался из паспортных данных варистора по формуле $a = P_{\max} / (T_{\max} - T_p)$, где P_{max} – номинальная (средняя) допустимая мощность рассеяния при указанной температуре окружающей среды T_p; T_{max} – максимальная температура рабочего элемента в статическом режиме. Для типичных значений P_{max} = 1,4 Вт, T_{max} = 115 °С и T_p = 85 °С коэффициент теплоотдачи варистора *a* ù 0,047 Вт·К$^{-1}$.

Принималось, как и в [2; 11], что адсорбция кислорода на ZnO описывается известным уравнением Рогинского-Зельдовича, и для анализа адсорбционно-десорбционных процессов применимо кинетическое уравнение вида:

$$\frac{dN_S}{dt} = \sim e^{-«N_S} - \neg e^{-\Delta E / kT} N_S, \qquad (2)$$

где N_S – концентрация хемосорбированных молекул кислорода, принимаемая равной концентрации ПЭС; *t* – время; ~, «, ¬ – константы, слабо зависящие от температуры; *k* – постоянная Больцмана; a*E* – энергия активации десорбции, оцениваемая суммой энергии ионизации ПЭС и энергии физической адсорбции молекулы кислорода.

Неизвестные коэффициенты определялись, путем аппроксимации экспериментальных кинетических изотерм адсорбции, приведенных в [12] зависимостью $dN_S/dt = \sim e^{-«Ns}$, построенными в координатах dN_S/dt; N_S и из уравнения (2) при $dN_S/dt = 0$ (~/ N_{S0} = 8,4 с$^{-1}$; « N_{S0} = 4,9; N_{S0} ≈10^{14} см$^{-2}$).

3. Результаты анализа и их обсуждение

3.1. Воздействие высоковольтного импульса напряжения

В рассматриваемой ситуации при протекании через варистор импульса тока прямоугольной формы длительностью 20 мкс для описания его воздействия на варисторную структуру использовали начальные условия вида

$$T(0) = T_0,\ N_S(0) = N_{S0}, \qquad (3)$$

где N_{S0} – равновесное значение концентрации ПЭС при T_0.

Для анализа релаксации варисторной структуры после окончания действия указанного выше импульса были использованы начальные условия

$$T(0) = T_{\max},\ N_S(0) \approx N_{S0}, \qquad (4)$$

где T_{max} – температура, до которой разогрелась структура за время прохождения импульса.

Кинетические зависимости изменения температуры и концентрации ПЭС, образующих МПБ представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1*а*, при протекании через варистор импульса тока температура линейно возрастает до некоторых значений T_{max}, определяемых амплитудой и длительностью импульса. Значительных изменений концентрации ПЭС не наблюдается (рис. 1*б*), то есть постоянная времени десорбции значительно превышает длительность импульса и, следовательно, время разогрева образца. Установлено, что при коротких импульсах на нагрев образца практически не влияет номинальная мощность варистора, в отличие от объема образца и теплоемкости.

После прекращения импульса тока температура образца снижается в течение 10 и более минут (рис. 1*в*). Изменение концентрации ПЭС протекает в два этапа (рис. 1*г*), на первом из которых преобладает десорбция $^2_{min}$ ~10 с ($^2_{min}$ – интервал времени до достижения минимума N_S), а на последующем – адсорбция $^2\,^a_{rel}$ ~10^2 мин. ($^2\,^a_{rel}$ – интервал времени в течение которого концентрация ПЭС достигает значение 0,95N_{S0}). Время охлаждения образца (~10 мин), так-

же почти не зависит от температуры, до которой нагрелся образец во время импульса. Скорость тепловой релаксации образца увеличивается с ростом максимальной температуры нагрева и увеличением максимальной рассеиваемой мощности, и уменьшается с увеличением теплоемкости и размеров образца.

Анализируя кривые рис. 1, можно сделать вывод, что лимитирующим временем в кинетике изменений концентрации ПЭС при тепловом воздействии высоковольтного импульса является время адсорбции после его окончания.

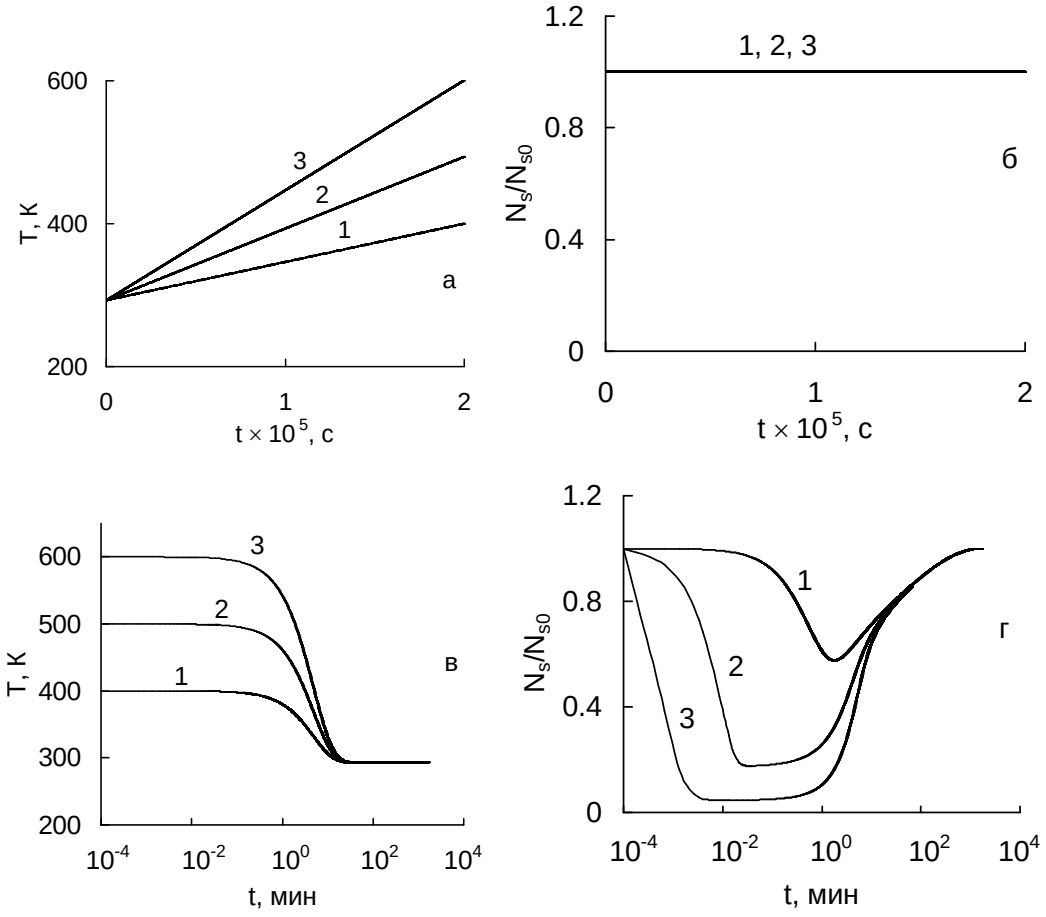

Рис. 1. Кинетика изменения температуры и концентрации ПЭС в варисторе во время протекания импульса длительностью 20 мкс (*а, б*) и после его окончания (*в, г*). Энергии импульсов W, Дж: *1* – 1400; *2* – 2800; *3* – 4100 (размеры образца: диаметр – 40 мм, высота – 3,3 мм)

Таким образом, в качестве постоянной времени $^{2}\,^{a}_{rel}$ оценивающей время восстановления первоначальной концентрации ПЭС после гашения высоковольтного импульса следует взять среднее время адсорбции, его оценка для высоковольтных варисторов $^{2}\,^{a}_{rel}$ ~10^2 минут.

При воздействии на варисторную структуру коммутационных импульсов кинетика адсорбционнно-десорбционных явлений носит аналогичный характер. Анализ приводит к близким оценкам времени восстановления варистора.

3.2. Форсированный режим испытаний на стабильность

Форсированный режим старения заключается в пропускании плотности тока 0,1 мА/см^2 при температуре окружающей среды 358 К. Основной причиной изменений концентрации ПЭС является повышение температуры. Как правило, при испытаниях создаются условия позволяющие пренебречь токовым разогревом. На рис. 2 представлены изменения концентрации

ПЭС при помещении образца и извлечении его из печи. Принято, что при выполнении этих процедур имеет место скачкообразное изменение температуры от 293 К до 358 К.

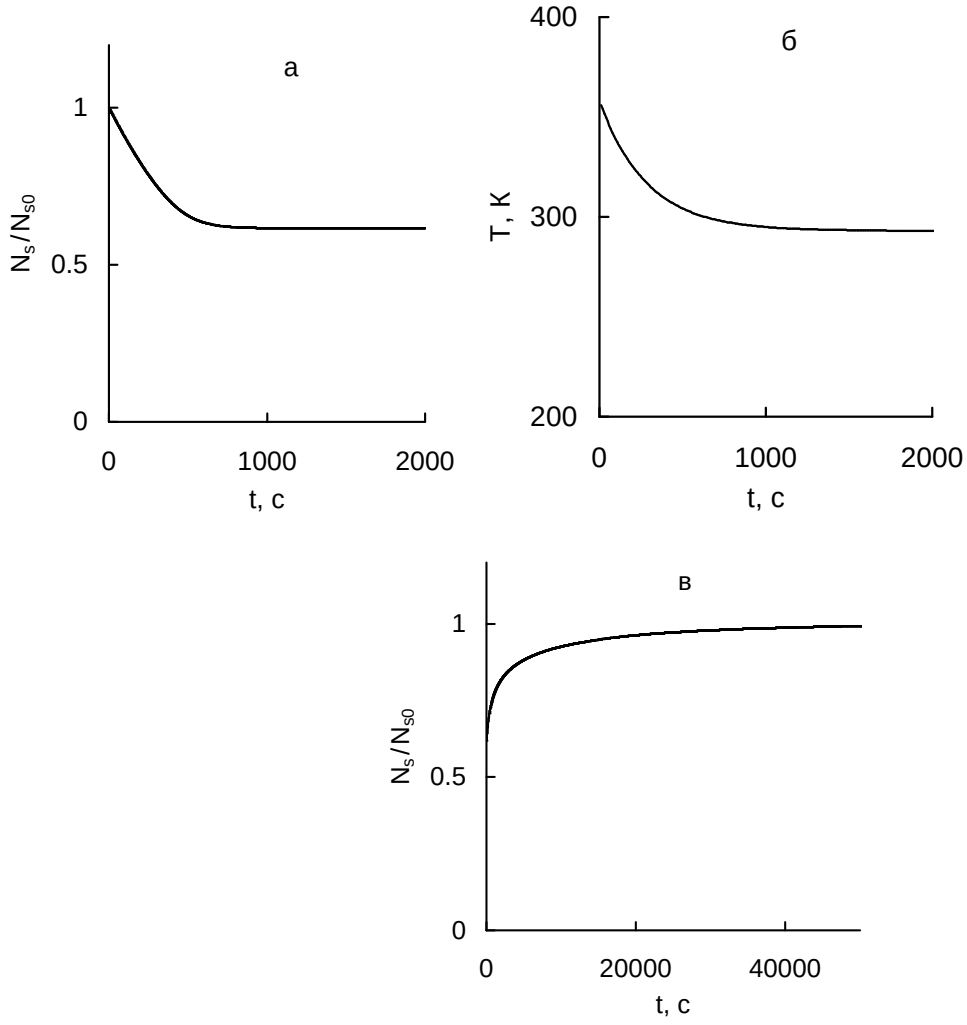

Рис. 2. Кинетика изменения концентрации ПЭС после начала (*а*) и окончания (*в*) пропускания постоянного тока *J* при испытаниях варисторных структур на стабильность, а также кинетика изменения температуры после прекращения *J* (*б*)

Как видно, после скачкообразного увеличения температуры имеет место уменьшение концентрации ПЭС за счет десорбции кислорода в течение времени порядка 10 мин.

Скачкообразное уменьшение температуры обуславливает восстановление исходной концентрации ПЭС в течение нескольких часов. Это свидетельствует о необходимости выдержки образцов в течение времени, превышающего 3…5 часов, для получения корректных данных о деградации эксплуатационных параметров.

Выводы

1. Изучены эффекты уменьшения концентрации поверхностных электронных состояний варисторной структуры с ростом температуры в процессе действия высоковольтного импульса и ее восстановления при охлаждении варистора после окончания импульса.

2. Установлено, что лимитирующим временем в кинетике изменений концентрации ПЭС при тепловом воздействии высоковольтного импульса является время адсорбции после его окончания. Время восстановления первоначальной концентрации поверхностных электронных состояний до 5 часов.

3. Показано, что при форсированном режиме испытаний на стабильность (***T*** = 358 K, J = 0,1 мА/см^2) варисторных изделий для корректной оценки деградационных параметров необходима пауза после извлечения испытуемых образцов из термостата длительностью не менее 3 часов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Валеев, Х. С. Нелинейные металлоксидные полупроводники / Х. С. Валеев, В. Б. Квасков – М. : Энергоиздат, 1983. – 160 с.

2. Ivanchenko, A. V. Desorption thermal degradation model of zinc oxide ceramics / A. V. Ivanchenko, A. S. Tonkoshkur, V. O. Makarov // Journal of the Europen Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – P. 3709–3712.

3. Potential barrier degradation at the grain boundary of ZnO-based nonlinear resistors / P. Kostic, O. Milosevic, D. Uskokovic, M. M. Ristic // Physica B+C. – 1988. – V. 150, № 1-2. – P. 175-176.

4. Макаров, В. О. Влияние термовакуумной обработки на электрические свойства оксидно-цинковых варисторов / В. О. Макаров, А. С. Тонкошкур, И. М. Черненко // Электронная техника. Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты. – 1988. – № 1 (70). – С. 18-20.

5. Влияние длительного протекания электрического тока на распределение донорной примеси в керамике на основе ZnO / А. С. Тонкошкур, А. Ю. Ляшков, И. В. Гомилко, А. В. Иванченко // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 892-896.

6. Квасков, В. Б. Электрофизические свойства и применение металлооксидных варисторов / В. Б. Квасков, М. А. Чернышова – М. : Информэлектро, 1985. – 55 с.

7. Gupta, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors / T. K. Gupta // Journal of American Ceramic Society. – 1990. – V. 73, № 7. – P. 1817-1840.

8. Дмитриев, В. Л. „Старение” варисторов в процессе эксплуатации ОПН / В. Л. Дмитриев, М. А. Красавина // Новости Электроники. – 2010. – № 1. – С. 1-8.

9. Тонкошкур, А. С. Вольт-амперная характеристика оксидно-цинкового варистора / А. С. Тонкошкур // Электронная техника. Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты. – 1991. – № 2 (83). – С. 15-19.

10. Gomilko, I. V. Complex model of conductivity and dielectric constant field dependence of the zinc oxide ceramics / I. V. Gomilko, A. S. Tonkoshkur, V. O. Makarov // The 6th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society: proceedings, 20-24 June 1999. – London (England), 1999. – V. 1. – P. 117-118.

11. Волькенштейн, Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников / Ф. Ф. Волькенштейн. – М. : Наука, 1973. – 400 с.

12. Еникеев, Э. Х. О влиянии заряжения поверхности окиси цинка на скорость хемосорбции кислорода / Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский // Доклады Академии наук СССР. – 1959. – Т. 129 – № 2. – С. 372-375.

Отримано редакцією 24.09.2013 р.

Иванченко Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры радиоэлектроники Днепропетровского национального университета им. О. Гончара.
E-mail: IvanchenkoAV@ukr.net