

Wpływ oscylacyjnie tłumionych udarów napięciowych na zjawiska starzeniowe w ceramice warystorowej

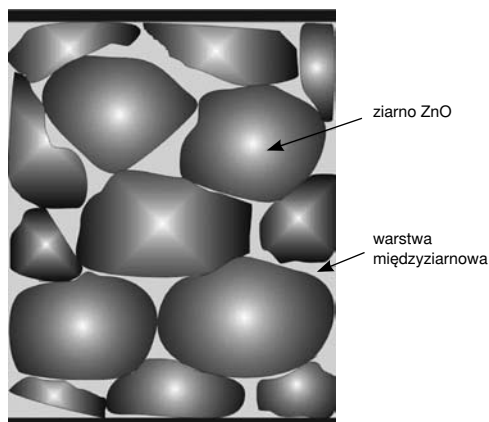
Warystory z tlenku cynku (ZnO) są ceramicznymi materiałami polikrystalicznymi, charakteryzującymi się silnie nieliniową charakterystyką napięciowo-prądową. Przy niskich napięciach zachowują się jak mało stratne izolatory – w prądzie przewodzenia dominuje składowa pojemnościowa, a składowa rezystancyjna stanowi nie więcej niż 10% całkowitego prądu. Przy wysokich napięciach warystor staje się przewodnikiem – rezystancja warystora gwałtownie maleje, co skutkuje silnym wzrostem prądu przewodzenia. Te właściwości warystora wykorzystuje się w urządzeniach ochrony przeciwprzepięciowej zarówno urządzeń elektronicznych, jak i elektroenergetycznych urządzeń wysokonapięciowych.

W eksploatacji warystory ZnO mogą być narażone na różnego typu oddziaływania, które mogą powodować zmiany ich właściwości elektrycznych. Zaliczyć do nich można:

- oddziaływanie długotrwałe napięcia roboczego,
- podwyższone temperatury wywołane np. radiacją słoneczną,
- zmienne rozkłady napięcia wywołane zjawiskami zabrudzeniowymi na powierzchni osłony izolacyjnej ograniczników wysokonapięciowych oraz powiązane z nimi oddziaływanie wyładowań niezupełnych,
- przepięcia.

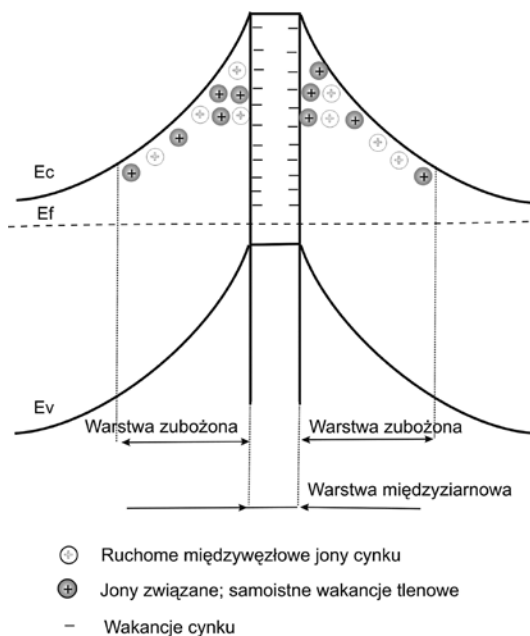
Degradacja właściwości elektrycznych warystorów tlenkowych objawia się makroskopowo przede wszystkim zwiększeniem składowej rezystancyjnej prądu przewodzenia. W przypadku znaczącej degradacji warystorów ZnO, stosowanych w wysokonapięciowych ogranicznikach przepięć, może dochodzić nawet do eksplozji ograniczników. Powstałe przy tym uszkodzenia – rozpad i wypalenie wewnętrznych elementów konstrukcyjnych stosów warystorów i zewnętrznych osłon izolacyjnych – wskazują na to, że powstały one najczęściej w wyniku przepływu prądów udarowych [1]. Z punktu widzenia stabilności pracy warystorów bardzo istotne jest więc oddziaływanie przepięć, szczególnie w postaci impulsów wielokrotnych. W takim przypadku krytycznym parametrem dla stabilności warystora jest nie tylko amplituda i liczba, ale i czas między doprowadzeniem kolejnych impulsów [2].

Procesy technologiczne wytwarzania ceramiki warystorowej dają w efekcie strukturę składającą się z przewodzących ziaren ZnO otoczonych przez cienką warstwę międzyziarnową Bi₂O₃ (z dodatkiem tlenków innych metali) o właściwościach półprzewodzących (rys. 1).



Rys. 1. Schemat mikrostruktury warystora ZnO

W mechanizmie nieliniowego przewodnictwa elektrycznego decydującą rolę odgrywają bariery potencjału, które występują na granicach ziaren ZnO. Układ podwójnej bariery potencjału (Schottky'ego) formuje się dzięki istnieniu sputapkowanych nośników ładunków na cienkich granicach międzyfazowych (rys. 2) kompensowanych przez obszar zubożonego ładunku przestrzennego w przylegającej strefie ziarna.



Rys. 2. Model pasmowy złącza międzyziarnowego ze schematycznym rozmieszczeniem ładunków

Zmiany parametrów tych barier można wiązać tylko z zaburzeniami równowagi między poziomami donorowymi w ZnO i akceptorowymi stanami powierzchniowymi lub pułapkowymi na powierzchni międzyfazowej [3].

W przypadku przepływu prądu udarowego przez kontakty międzyziarnowe jedną z prawdopodobnych przyczyn niestabilności energetycznej struktury międzyziarnowej, powodującej zmiany elektrycznych parametrów ceramiki, jest ich nadmierne nagrzewanie. W tym przypadku obniżenie bariery potencjału i zwiększenie prądu przewodzenia identyfikuje się z dwoma głównymi mechanizmami [3]:

- elektromigracją cynku międzywęzłowego do warstwy zubożonej w wyniku chemicznej interakcji z defektami granicy międzyziarnowej formującej barierę potencjału,
- desorpcją jonów tlenu chemisorbowanych na granicach ziarna.

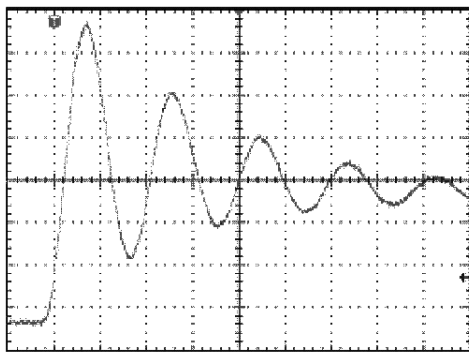
Te elektronowe przemiany mogą być zewnętrznie modulowane przez przyłożenie napięcia przemiennego. Wynika to z tego, że tak jak w innych złączach półprzewodnikowych, pułapki objętościowe w obrębie obszaru zubożonego ziaren ZnO reagują na zewnętrzne pobudzenie elektryczne. Można sądzić, że wyjaśnienie degradacji warystorów ZnO jest związane ze zjawiskami migracji defektów objętościowych [5].

Wśród technik pomiarowych stosowanych do badania międzyfazowych zjawisk elektrycznych w półprzewodzących złączach, takich jak ceramika warystorowa, powszechne zastosowanie znalazła metoda spektroskopii impedancyjnej. Szczególną zaletą tej metody jest jej duża czułość na zmiany zachodzące w mikrostrukturze badanego materiału, uzewnętrzniające się w częstotliwościowych spektrach impedancyjnych.

Metodyka badań

Badania wykonano na warystorach komercyjnie stosowanych w wysokonapięciowych ogranicznikach przepięć.

Starzenie odbywało się w układzie generatora oscylacyjnie tłumionych napięć udarowych (rys. 3). Wartość szczytową napięcia udarowego dobierano tak, aby była ona 2,5 razy większa od napięcia charakterystycznego warystora, które definiowane jest jako spadek napięcia na warystorze podczas przepływu prądu o natężeniu 1 mA, w temperaturze 25°C (U_{1mA}). Warystory poddawane były oddziaływaniu serii impulsów. W kolejnych etapach starzenia zwiększano liczbę impulsów aż do uzyskania całkowitej degradacji warystora. Odstępów czasowych pomiędzy poszczególnymi impulsami ustalono na 5 s.

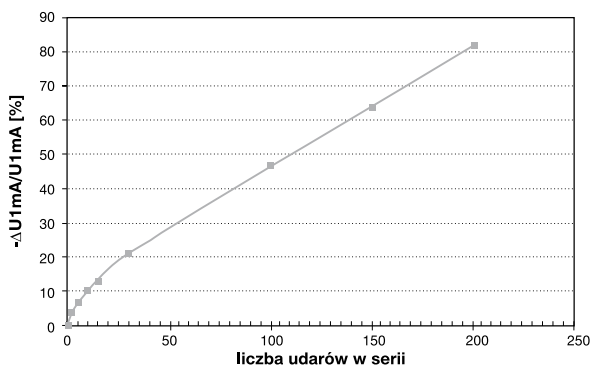


Rys. 3. Oscylogram napięcia udarowego stosowanego w procesie starzenia warystorów

Stopień degradacji określano na podstawie wielkości zmian napięcia U_{1mA} . Głównym parametrem do oceny zjawisk starzeniowych zachodzących pod wpływem narażeń udarowych była dynamika zmian składowej urojonej pojemności zespolonej C'' . W układzie pomiarowym do analizy spektralnej zastosowano analizator częstotliwościowy Solartron 1170 Frequency Responce Analyser firmy Schlumberger, o zakresie częstotliwości pomiarowej od 10^{-4} do 10^4 Hz.

Wyniki badań

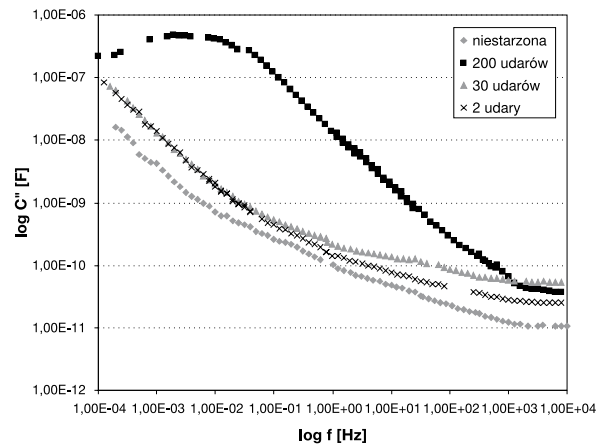
Na rysunku 4 przedstawiono procentowe zmiany (zmniejszanie) wartości napięcia U_{1mA} warystorów w wyniku oddziaływania serii udarów napięciowych o różnej liczbie impulsów.



Rys. 4. Zmiany napięcia U_{1mA} w wyniku oddziaływania impulsów napięciowych

W przypadku przyłożenia do warystora dwóch udarów zmiany degradacyjne są nieznaczne. Obniżenie napięcia U_{1mA} nie przekracza 10% wartości wyjściowej, a więc mieści się w przyjętym pasmie tolerancji dla tej wielkości znamionowej. Tego wymogu już nie spełnia warystor poddany oddziaływaniu serii liczącej powyżej 10 udarów. Bardzo silną degradację warystora osiągnięto po przyłożeniu serii 200 impulsów.

Na rysunku 5 przedstawiono widma częstotliwościowe składowej urojonej pojemności zespolonej ($C''(\omega) = G(\omega) / \omega$, gdzie G jest konduktancją), obrazujące stałoprądowe i wolnorelaksacyjne zjawiska absorpcji wywołane degradacją starzonych warystorów. Dla próbki wyjściowej (nie starzonej) obserwujemy obecność stałoprądowej składowej przewodnościowej, która już po przyłożeniu pojedynczych impulsów napięciowych do warystora wzrasta do pewnego poziomu, który po częściowym powrocie do wartości początkowych osiągnany jest ponownie po przyłożeniu kolejnych serii o zwiększanej stopniowo liczbie impulsów.



Rys. 5. Widma częstotliwościowe składowej urojonej pojemności zespolonej C''

Równocześnie obserwujemy, że ze wzrostem liczby impulsów powyżej liczby, dla której zmiany napięcia U_{1mA} przekraczają 10% wartości wyjściowej, występuje wzrost składowej urojonej pojemności zespolonej w zakresie wyższych częstotliwości. Ten wzrost można identyfikować z obecnością i zmianami degradacyjnymi pików relaksacyjnego, którego maksimum występuje powyżej górnego zakresu częstotliwości pomiarowej ($> 10^4$ Hz). Wzrost mierzonej składowej można wiązać z rozszerzeniem się pików relaksacyjnych albo przesuwaniem się jego maksimum w stronę niższych częstotliwości. Te zjawiska przypisuje się migracji defektów objętościowych (zmianie koncentracji głębokich pułapek i ich wzajemnym oddziaływaniom) [5, 6], które mają swój udział w obniżeniu bariery potencjału i zwiększaniu prądu przewodzenia.

Wnioski

Wykonane badania wpływu oscylacyjnie tłumionych napięć udarowych na zjawiska starzeniowe w ceramice warystorowej ZnO wskazują, że przyczyną degradacji warystorów jest transport jonów w ich strukturze. Świadczą o tym widma częstotliwościowe składowej urojonej pojemności zespolonej badanych próbek. Obserwowaną w pierwszym etapie degradację i częściowy powrót do charakterystyki wyjściowej warystora można wiązać z procesami desorpcji i absorpcji jonów tlenu na aktywnych dla przewodnictwa granicach ziaren ZnO-ZnO [4, 7]. Za udziałem jonów tlenu przemawia ich najstabsze wiązanie ze strukturą warystora. Jony tlenu w warunkach degradacji i odzysku właściwości warystora są transportowane wzdłuż granic ziaren ZnO i przez fazę międzyziarnową. W przypadku silnej degradacji, która miała miejsce po przyłożeniu serii 200 impulsów udarowych, obserwowany gwałtowny wzrost niskoczęstotliwościowej składowej urojonej pojemności zespolonej można wiązać ze wzrostem temperatury próbki i wymianą tlenu z atmosferą.

LITERATURA

- [1] Akbar M., Ahmad M.; Failure study of metal-oxide surge arresters; *Electric Power Systems Research* 50, 1999, 79-82
- [2] Lee B.-H. , Kang S.-M.: Properties of ZnO varistor blocks under multiple lightning impulse voltages; *Current Applied Physics*, 6, 2006, 844-851
- [3] Ivanchenko A.V., Tonkoshkur A.S., Makarov V.O.: Desorption thermal degradation model of zinck oxide ceramics; *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2004, 3709-3712
- [4] Hozer L.: Metal-oxide varistor Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects, Poland: Polish Scientific Publishers, 1994, 44-109
- [5] Dogxiang Zhou, Congchun Zhang, Shuping Gong; Degradation phenomena due to dc bias in low-voltage ZnO varistors, *Materials Science & Engineering*, B99, 2003, 412-415
- [6] Garcia-Belmonte G., Bisquert J., Fabregat-Santiago F.: Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics, *Solid-State Electronics*, 43, 1999, 2124-2127
- [7] Domingos H.S., Carlsson J.M., Bristowe P.D., Hellsing B.: The Formation of Defect Complexes in a ZnO Grain Boundary, *Interface Science*, 12, 2004, 227-234

