

Sledovanie zmien elektrických parametrov ZnO varistorov pre siete nízkeho napätia počas urýchleného starnutia

Abstrakt. Príspevok je zameraný na analýzu elektrických vlastností sintrovanej keramiky na báze ZnO, ktoré sa používajú do zariadení na ochranu elektroniky pred prepätím. Teoretická časť je zameraná na opísanie vlastností a mechanizmu vybraných degradačných procesov prebiehajúcich v keramike na báze ZnO. Taktiež pojednáva o tepelnom priereze, dynamickej stabilite a kritických podmienkach tepelnej stability. Vybrané elektrické parametre boli merané pred a po procese urýchleného starnutia vplyvom tepelného namáhania. Výskum je zameraný na oblasť zvodových prúdov a oblasť činnosti varistora na voltampérovej charakteristike. Prezentované sú výsledky posunu voltampérovej charakteristiky, nelineárneho koeficienta a napätia U_{1mA} .

Abstract. In this paper electrical properties of sintered ZnO based ceramics are analyzed. Theoretical part of this study describes properties and degradation mechanism due to some stress factors. The thermal runaway process, dynamic stability and the critical conditions are discussed also. The electrical properties of a commercial ZnO-based varistor ceramics were measured in the process of accelerated ageing due to thermal degradation in silicon oil. The current-voltage characteristic in the pre-breakdown and breakdown region were mainly investigated. Furthermore, the temperature stresses degradation was investigated to see the changes of nonlinear coefficient α and varistor voltage U_{1mA} in low-voltage varistor ZnO based ceramics. (Contribution for SES2008 Seminar – Investigation changes in electrical parameters of ZnO varistors for low voltage network during the accelerated aging).

Kľúčové slová: sintrovaná keramika, ZnO, varistor, starnutie.

Keywords: sintered ceramics, ZnO, arrester, ageing.

Úvod

Problematika starnutia sintrovanej keramiky na báze ZnO a degradačných procesov prebiehajúcich po namáhaní tohto materiálu (napr. elektrické alebo tepelné) sa stala viac diskutovanou v osemdesiatych rokoch minulého storočia. Boli uskutočnené početné experimentálne štúdie s cieľom vypracovať postupy pre pozorovanie a opísanie degradačných javov a procesov prebiehajúcich v ZnO keramike počas namáhania rôznymi faktormi a ich vplyv na životnosť materiálu. Nárast používania materiálov na báze ZnO v elektrotechnike a elektronike je podnetom pre ďalší výskum v oblasti materiálov na báze ZnO. Oxid zinočnatý je zaujímavý materiál pre elektrotechnický priemysel a využívaný v rôznych odvetviach, vrátane elektronických aplikácií. Má široké využitie a v porovnaní s materiálmi podobných vlastností je lacný, relatívne dostupný, chemicky stabilný, nenáročný na výrobný proces a netoxický. Pre spoľahlivé používanie varistorov, ako ochranných prvkov pred účinkami prepätí, treba zaistiť spoľahlivé metódy na ich diagnostiku. Jedným z dôležitých parametrov pre určenie spoľahlivosti a funkčnosti varistorov je ich životnosť. Vplyvom pôsobenia rôznych degradačných činiteľov na varistory (napr. napätie, teplota, impulzy napätia a prúdu počas prepätí a pod.) skraca sa ich životnosť. Z uvedeného dôvodu treba skúmať a vyhodnocovať tieto degradačné vplyvy a ich dopad na životnosť sintrovanej keramiky na báze ZnO.

Varistory na báze ZnO sú napäťovo závislé odpory používané v širokom rozsahu kvôli extrémne nelineárnej voltampérovej charakteristike. Táto vlastnosť varistorov sa využíva na chránenie výkonových a signálnych obvodov v elektronických zariadeniach pred prepätiami. Varistory na báze ZnO sa vyrábajú spolu s malým množstvom prímies ako sú: Bi_2O_3 , TiO_2 , CoO , MnO a Sb_2O_3 . Tieto prímiesi vylepšujú nelineárnu odozvu a stabilitu ZnO varistorov. Jednou z hlavných výziev vo výskume a vývoji varistorov je zníženie degradácie, pretože rýchla degradácia keramiky na báze ZnO vedie k nárastu výkonových strát a k poškodeniu varistorov. Na objasnenie procesov degradácie a mechanizmu starnutia ZnO bolo navrhnutých niekoľko modelov: model hlbokých pasíc, model zachytenia a emisie nosičov náboja

v polovodiči, model polarizácie dipólov a i. Podľa autora [1] výskum procesov degradácie ukázal, že namáhanie ZnO materiálov jednosmerným resp. striedavým prúdom spôsobuje degradáciu Schottkyho bariér. V súčasnosti sme ešte stále nedospeli k úplnému pochopeniu všetkých procesov prebiehajúcich v štruktúrach ZnO materiálov.

Principiálna funkcia

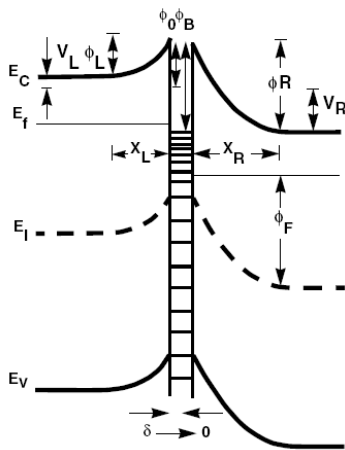
Varistory sú tvorené polovodičovými materiálmi na báze oxidov kovov, ktoré majú polykrystalický charakter, preto v nich prebiehajúce fyzikálne procesy sú komplexnejšie ako pri bežných polovodičoch. Kľúčom k vysvetleniu funkcie varistorov na báze oxidov kovov je pochopenie elektrónových javov prebiehajúcich blízko hraníc zŕn alebo na rozhraní medzi zrnami ZnO.

Funkciu varistora možno vysvetliť pomocou modelu, v ktorom sú sériovo a paralelne zapojené polovodičové diódy. Medzi hranicami zŕn sa nachádzajú defekty, ktoré zachytávajú voľné elektróny z polovodičových zŕn oxidu zinku typu n , teda formujú ochudobnenú vrstvu ZnO zŕn v priľahlých oblastiach hraníc zŕn. Rovnaký vlastností možno pozorovať na strmom pn priechole diód. Vzájomnú súvislosť medzi elektrickými veličinami a materiálovými konštantami možno vyjadriť ako

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(U_b + U)}{q\epsilon_s N}, \quad (1)$$

kde: U_b – napätie bariéry, U – priložené napätie, q – náboj elektrónu, ϵ_s – permitivita polovodiča a N – koncentrácia nosičov náboja.

Z uvedenej rovnice bola určená koncentrácia nosičov náboja N približne $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Šírka ochudobnenej vrstvy bola prepočítaná na hodnotu okolo 1 000 Angstromových jednotiek. Tieto ochudobnené vrstvy, ktoré blokujú voľný pohyb nosičov, sú zodpovedné za dielektrický (izolačný) charakter vo zvodovej oblasti pri nízkom napätí, ako je to znázornené na obr. 1.



Obr. 1 Pásmový diagram na hraniciach zŕn ZnO [3]

Zvodový prúd je spôsobený voľným pohybom nosičov náboja cez oblasť s menším množstvom bariér a je tepelne aktivovaný nad 25 °C. Obr. 1 ukazuje energetický pásmový diagram pre oblasť spojených hraníc ZnO zŕn. Ľavá strana je polarizovaná v priamom smere V_L , pravá strana je polarizovaná v závernom smere V_R . Šírky ochudobnených vrstiev sú reprezentované pomocou dĺžky X_L a X_R a vlastná veľkosť bariér je ϕ_L a ϕ_R . Veľkosť neutrálne polarizovanej bariéry je ϕ_0 . Pri zvyšovaní polarizačného napätia sa ϕ_L znižuje a ϕ_R zväčšuje. Tento jav vedie k zmenšovaniu bariér a zvyšovaniu vodivosti. Limitná hodnota rezistivity závisí na elektrickej vodivosti polovodivých ZnO zŕn, ktoré majú koncentráciu nosičov náboja v rozsahu 10^{17} až 10^{18} cm^{-3} . Tieto hodnoty poukazujú na rezistivitu ZnO pod $0,3 \Omega \cdot \text{cm}$.

Mikroštruktúra ZnO varistora

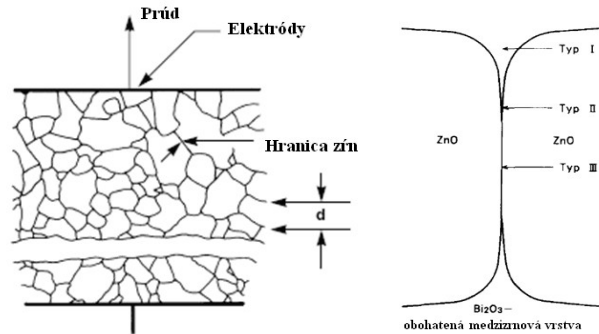
ZnO varistor je polykrištálický materiál, ktorý je zložený z polovodivých ZnO zŕn s funkčnými hranicami zŕn. Rezistivita ZnO zŕn je 0,1 až $1 \Omega \cdot \text{cm}$. Hranice zŕn sú silne nevodivé, majú neohmické vlastnosti, pričom ich prierné napätie je okolo 3 V. Prierné napätie sintrovanej časti je úmerné počtu hraníc zŕn medzi dvoma elektródami. Z toho vyplýva, že prierné napätie je nepriamo úmerné veľkosti ZnO zŕn.

Veľkosti ZnO zŕn sú obvyčajne 5 až 20 μm a závisia od kompozície materiálu, teploty a času sintrovania. Pridaním Sb_2O_3 sa štruktúra ZnO formuje do tvaru izometrických (kubických) kryštálov. Formovanie nastáva počas sintrovania materiálu. Pri teplote 700 °C Sb_2O_3 reaguje s Bi_2O_3 a formuje $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ a $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ minerály skupiny pyrochlóru. Počas sintrovania $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ vytvára Bi_2O_3 obohatenú kvapalnú fázu $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Počas chladnutia sa Bi_2O_3 obohatená kvapalná fáza mení na medzizrnové vrstvy Bi_2O_3 β alebo α fázy. $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ sa zráža na hraniciach zŕn a bráni prenosu iónov, dôsledkom čoho je potlačený rast zŕn. Tento efekt spôsobuje aj dioxid kremíka a naopak, TiO_2 alebo BeO zasa podporuje rast zŕn. Treba poznamenať, že oxid bizmutu sa ľahko odparuje nad 1 400 °C.

Rozdelenie mikroštruktúry na jednotlivé typy

Mikroštruktúry na hraniciach zŕn sú komplikované a sú približne klasifikované do troch typov. Celková mikroštruktúra varistora a jej detailnejšie rozdelenie je znázornené na obr. 2.

Typ I má pomerne silnú (0,1 až 1 μm) Bi_2O_3 obohatenú medzizrnovú vrstvu na hraniciach zŕn. Bod tavenia Bi_2O_3 je 825 °C a klesá na 750 °C pri súčasnej existencii so ZnO. Z toho dôvodu sa vytvára počas sintrovania tzv. kvapalná fáza.



Obr. 2 Mikroštruktúra ZnO materiálu: reálny model; spojenie (kontakt) dvoch zŕn [2–4]

Pre typ II je charakteristické, že Bi_2O_3 obohatená medzizrnová vrstva sa stáva tenšou, pretože sa zužuje priestor medzi zrnami. Pre štruktúru typu III sú typické prvky ako Bi, Co a nadmerné množstvo iónov kyslíka objavujúce sa v styčných oblastiach hraníc zŕn s hrúbkou niekoľko nanometrov. ZnO varistory s pridaním 0,5 mol% Bi_2O_3 do materiálu a sintrovaním pri 1 250 °C počas 2 hodín majú hlavne štruktúru typu I a typu II, zatiaľ čo varistory sintrované pri 1 400 °C počas niekoľko hodín majú hlavne štruktúru typu II.

Varistory s prídavkom viac ako 5 mol% Bi_2O_3 majú prevažne štruktúru typu I a dokonca v tomto prípade stále možno pozorovať silne neohmické vlastnosti.

Na obr. 3 je zjednodušená mikroštruktúra ZnO materiálu, kde každé zrno je oddelené vrstvou, ktorá zodpovedá za neohmické vlastnosti materiálu. Pre správne pochopenie mikroštruktúry a prebiehajúcich dejov treba poznať elektrický odpor a permitivitu jednotlivých vrstiev. Kvôli zjednodušeniu možno predpokladať, že všetky ZnO zrná majú kubický tvar s dĺžkou hrany 10 mikrónov a merný elektrický odpor ρ_G .

Experimentálne výsledky ukázali, že ρ_G je v rozsahu 1 až $10 \Omega \cdot \text{cm}$: od merného elektrického odporu čistej ZnO keramiky až po keramiku obsahujúcu prímеси CoO , MnO a Cr_2O_3 . Vrstvy medzi zrnami majú hrúbku $L = 1$ mikrón a merný elektrický odpor ρ_L .

Keramicke teleso je vybraná oblasť s plochou $S = 1 \text{ cm}^2$ a hrúbkou $t = 1 \text{ mm}$. V nevodivej (zvodovej) oblasti pri malom napätí má keramické teleso ako celok ohmický charakter s odporom R_1 .

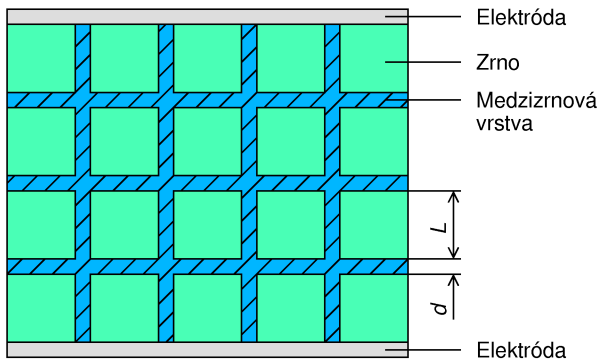
Vzhľadom na experimentálne výsledky ($\rho_L \gg \rho_G$ a $d > L$) autora [4] získavame nasledovnú rovnicu:

$$R_1 \approx \rho_L \frac{t \left(\frac{L}{d+L} \right)}{S \left(\frac{d}{d+L} \right)^2} + \rho_G \frac{t \left(\frac{d}{d+L} \right)}{S \left(\frac{d}{d+L} \right)^2} \approx \rho_L \frac{t \cdot L}{S \cdot d}, \quad (2)$$

kde označenie geometrických rozmerov a elektrických veličín je opísané vyššie. Vzjomnú súvislosť medzi ρ_L a absolútnou teplotou T možno vyjadriť pomocou rovnice

$$\rho_L = \rho_0 \exp \left(\frac{Q}{k \cdot T} \right), \quad (3)$$

kde: ρ_0 – konštanta, k – Boltzmanova konštanta a Q je aktivačná energia.



Obr. 3 Zjednodušený model mikroštruktúry ZnO varistora

Aktivačná energia Q je podľa výpočtov Matsuoku [4] 0,94 eV, čo predstavuje mierne väčšiu hodnotu ako je hodnota čistého ZnO. Merný elektrický odpor ρ_L pri teplote 25 °C je $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ a je oveľa väčší v porovnaní s elektrickým odporom ZnO zrn (1 až $10 \Omega \cdot \text{cm}$).

Kapacitu C_0 zo zjednodušeného modelu podľa obr. 3 možno vyjadriť pomocou rovnice

$$C_0 \approx \frac{\varepsilon_L \varepsilon_0 S \left(\frac{d}{d+L} \right)^2}{t \left(\frac{L}{d+L} \right)} \approx \frac{\varepsilon_L \varepsilon_0 S \cdot d}{t \cdot L}, \quad (4)$$

kde: ε_0 – permitivita vákua, ε_L – permitivita medzizrnovej vrstvy.

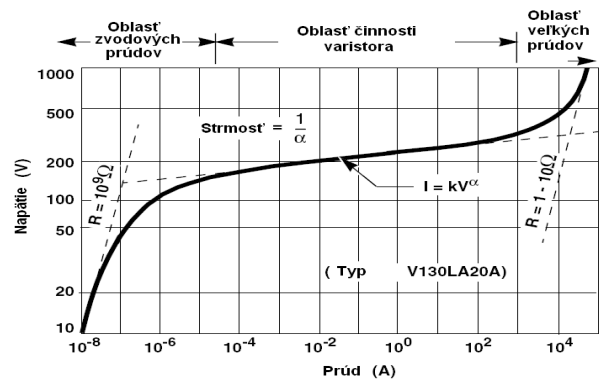
Elektrické charakteristiky

Na vysvetlenie elektrických vlastností varistora, najmä jeho voltampérovej charakteristiky, treba použiť logaritmickú mierku. Logaritmická mierka je v tomto prípade presnejšia ako lineárna, lebo neskreskuje nelinearitu v pomere k zvolenému prúdovému rozsahu. Typická voltampérová charakteristika je na obr. 4. Pri nízkych hodnotách prúdu má voltampérová krivka približne lineárny charakter a prejavuje sa výraznou teplotnou závislosťou. Varistor má v tejto oblasti vysoký ohmický odpor (približne $10^9 \Omega$) a javí sa ako rozpojený obvod.

Pre daný varistor je kapacita približne konštantná v širokom rozsahu napätia ako aj frekvencie. Hodnota kapacity po priložení napätia klesá len nepatrne. Keď napätie dosiahne menovitú hodnotu varistora, kapacita náhle klesne. Kapacita ostáva skoro konštantná so zmenou frekvencie do 100 kHz. Podobne, zmeny spôsobené teplotou sú malé, hodnota kapacity pri 25 °C sa pri zmene teploty od -40 °C do 125 °C mení v rozsahu $\pm 10 \%$. Treba poznamenať, že teplotný koeficient varistora je záporný a pri náraste prúdu jeho hodnota klesá. Pri prieraznom napätí varistora ($I > 1 \text{ A}$) je teplotná závislosť približne nulová.

Charakteristika varistora v oblasti činnosti varistora je určená rovnicou $I = kU^\alpha$, kde k je konštanta a exponent α definuje stupeň nelinearity varistora. Exponent α určuje citlivosť varistora a možno ho určiť zo sklonu voltampérovej charakteristiky alebo vypočítať podľa (5). V tejto oblasti je varistor vodivý. Počas vodivosti ostáva napätie varistora relatívne konštantné pre rozsah prúdov niekoľkých rádov. Túto vlastnosť možno pozorovať skúmaním statického alebo dynamického odporu ako funkcie prúdu.

V oblasti vedenia veľkých prúdov, blížiacim sa k maximálnym hodnotám, varistor sa správa ako skrat. Krivka už nemá nelineárnu závislosť a blíži sa k hodnote okolo 1 až 10Ω .



Obr. 4 Voltampérová charakteristika ZnO varistora [3]

$$\alpha = \frac{\log \left(\frac{I_2}{I_1} \right)}{\log \left(\frac{U_2}{U_1} \right)}, \quad (5)$$

kde: I_1, I_2 – prúdy na voltampérovej charakteristike ($I_1 < I_2$), U_1, U_2 – zodpovedajúce hodnoty napätí na voltampérovej charakteristike ($U_1 < U_2$).

Mechанизmus vodivosti

O prítomnosti nehomogenít (porúch) hovorí model hlbokých pascí v kryštálovej mriežke, ktoré majú za následok vznik diskretných energetických hladín v zakázanom pásme polovodiča. Tieto hladiny môžu byť vytvorené prímiesovými atómami, alebo inými poruchami pravidelného usporiadania polovodičového kryštálu. Energetické hladiny, ktoré sa vyskytujú v zakázanom pásme polovodiča sa delia podľa ich polohy na hlboké a plytké. Hlboké energetické hladiny, ktoré majú schopnosť zachytávať voľné nosiče náboja sa nazývajú hlbokými pascami. Pomocou modelu zachytávania a emisie nosičov náboja v polovodiči možno sledovať kapacitnú odozvu oblasti priestorového náboja na napäťový signál. Nosiče v hlbokých hladinách reagujú na excitačné impulzy s oveľa väčšou časovou konštantou ako voľné nosiče náboja. To umožňuje sledovať zachytno-emisné vlastnosti na hlbokých hladinách pomocou metódy kapacitnej odozvy. Hlboké hladiny reagujú s voľnými nosičmi náboja vo valenčnom a vodivostnom pásme a môžeme ich rozdeliť na elektrónovú hlbokú hladinu a dierovú hlbokú hladinu.

Z jednotlivých typov interakcií elektrónu a hlbokkej hladiny vyplýva, že hlboké hladiny elektrónového typu prevažne reagujú s vodivostným pásom a naopak hlboké hladiny dierového typu reagujú s valenčným pásom.

Na pochopenie vodivostného mechanizmu v štruktúre ZnO varistorov boli v minulosti navrhnuté a opísané viaceré modely, konkrétne sa autor [2] zameriava na osem modelov. Jednotlivé vlastnosti súvisiace s vodivostnými procesmi dajú sa interpretovať podľa viacerých modelov. Prostredníctvom jednotlivých modelov možno opísať nevodivé vlastnosti materiálu, vysokú hodnotu koeficientu nelinearity α , hromadné zachytávanie nosičov náboja, procesy na rozhraní zrn a mechanizmus tvorenia dier.

Starnutie varistorov na báze ZnO

Degradácia ZnO varistorov spôsobená elektrickým namáhaním vedie k tepelným prierazom a k poškodeniu izolačných vlastností už pri nízkych napätiach. Pre aplikácie ZnO varistorov je veľmi potrebná stabilita voltampérovej charakteristiky. Okrem toho, výskum a pochopenie činiteľov

degradácie pomáha objasniť mechanizmus vodivosti na hraniciach zŕn. Stabilita voltampérovej charakteristiky značne závisí od zloženia materiálu a od podmienok výroby. Medzi faktory, ktoré majú vplyv na tieto vlastnosti, patrí hlavne množstvo a charakter dopujúcej látky, ako aj teplota a trvanie sintrovania keramiky.

Na skúmanie mechanizmu degradácie bolo navrhnutých mnoho metód, napríklad: DLTS metóda, TSC metóda, impedančná metóda, C-U charakteristiky a pod. Niektoré testy zamerané na degradáciu poukazujú len na jeden aspekt starnutia materiálu, ako nap. degradácia vplyvom priloženého stáleho napätia, ale neuvažujú vplyv prepätí, ktorým je varistor počas životnosti vystavený alebo tepelnú degradáciu. Preto je pre pochopenie týchto javov potrebné aplikovať kombináciu viacerých faktorov a tým doceliť reálnejší obraz o výslednom vplyve na skúmaný materiál. Degradáčny jav závisí najmä na type namáhania, ktoré možno v princípe rozdeliť na namáhanie jednosmerným napätím (DC), striedavým napätím (AC), tepelné namáhanie a namáhanie impulzmi napätia a prúdu. Tieto degradačné procesy spôsobujú zmeny voltampérovej charakteristiky ako aj zvodových prúdov varistora. DC aj AC degradácia je spôsobená deformáciou Schottkyho bariér. DC degradácia je spôsobená asymetrickou deformáciou bariér, vznikom hlbokých pascí tzv. „traps“ spôsobených migráciou iónov a zmenou priestorového náboja spôsobujúcou deformáciu.

Na základe experimentu, ktorý je opísaný v [5] boli voltampérové charakteristiky merané jednosmernou metódou pri nízkych prúdoch. Nelineárny koeficient α bol vypočítaný pre prúdovú hustotu 0,1 až 1,0 mA·cm⁻². Degradácia vzorky bola urobená pomocou stabilizovaného DC napätia pri teplote 140 °C a trvaní 120 hodín. Použitý napäťový pomer bol 0,75U_{1mA}. Test bol ukončený, keď zvodový prúd vzrástol na 200 μ A [4]. Zistilo sa, že závislosť medzi I_L a $t^{0.5}$ sa riadi empirickým vzťahom

$$I_L = I_{L0} + k \sqrt{t}, \quad (6)$$

kde: I_L – zvodový prúd v čase t , I_{L0} – zvodový prúd v čase $t = 0$, k – rýchlostná konštanta.

Mocniteľ pre t , je pre danú vzorku menší ako 0,5 (napr. 0,48). Na základe modelu Schottkyho bariér pre oblasť hraníc zŕn, boli určené na základe napäťovo-kapacitných vzťahov parametre ako: výška bariér, hustota donorov, hustota rozhraní a šírky ochudobnených vrstiev.

$$\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{2c_0}\right)^2 = \frac{2(\varphi_b + U)}{qN_d \varepsilon}, \quad (7)$$

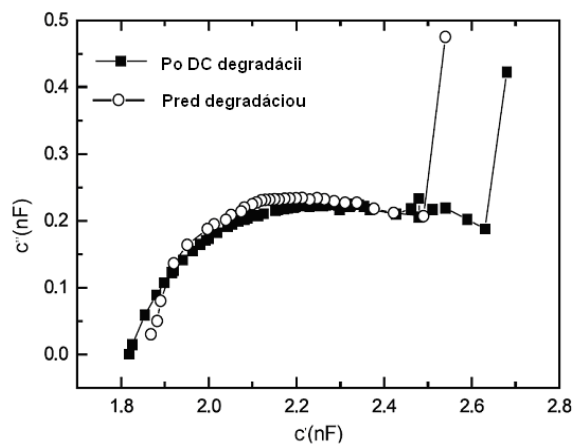
kde: q – náboj elektrónu, ε – permitivita ZnO, N_d – hustota donorov, φ_b – výška bariéry, c – kapacita spojenia zŕn, U – priložené napätie na hranicu zrna, pričom

$$\frac{1}{2c_0} = \left(\frac{2\varphi_b}{qN_d \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Použitím týchto hodnôt možno získať šírku ochudobnenej vrstvy w zo vzťahu

$$w = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_b}{q^2 N_d}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

kde: ε_0 – permitivita vákuu.



Obr. 5 Závislosť komplexnej kapacity ZnO varistora [5]

Hustota rozhraní N_s medzi ZnO zrnom a hraničnou oblasťou zrna sa dá určiť zo vzťahu

$$N_s = \left(\frac{2 N_d \varepsilon \varepsilon_0 \varphi}{q}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Zistilo sa, že po degradácii materiálu dochádza k poklesu výšky bariéry a šírky ochudobnenej oblasti.

Analýza kapacity v komplexnej rovine

Na skúmanie elektrických vlastností degradovaných ZnO varistorov autor využíva metódu analýzy v komplexnej rovine [5]. Na obr. 4 vidieť AC odozvu kapacity v komplexnej rovine pred a po DC namáhaní. Výsledkom sú spoštene polkruhy pre vysoké frekvencie vyjadrené cez náhradný obvod pričom $\omega_p \tau_p = 1$; ω_p je uhlová frekvencia AC signálu a τ_p je relaxačný čas. Pomocou empirických vzťahov možno vyjadriť relaxáciu kapacity v komplexnej rovine nasledovne

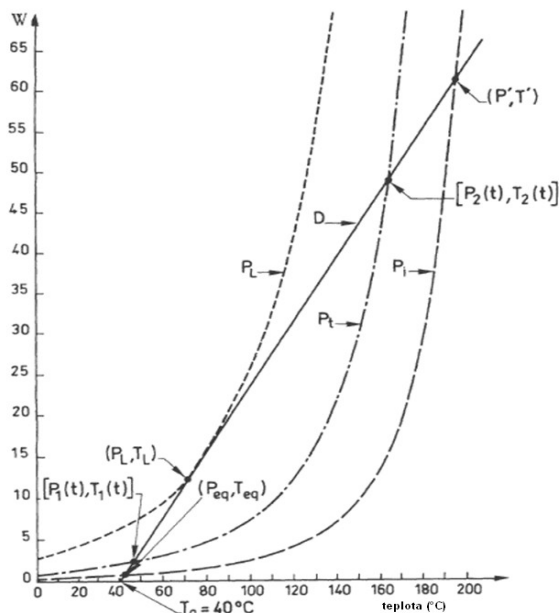
$$C'(\omega) = \frac{A\varepsilon_0 \varepsilon'(\omega)}{d}, \quad (11)$$

$$C''(\omega) = \frac{A\varepsilon_0 \varepsilon''(\omega)}{d} = \frac{G(\omega) - G_{dc}}{\omega}, \quad (12)$$

kde: $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ – reálna a imaginárna časť komplexnej permitivity, G_{dc} – jednosmerná vodivosť a ω – uhlová frekvencia AC signálu.

Treba poznamenať, že keď sa frekvencia blíži k nule, potom kapacita je veľmi veľká a jej hodnoty sa nachádzajú mimo kruhových charakteristík, ktoré sú typické pre dobrú stavbu štruktúry varistora. Táto tzv. bežná relaxácia (deformácia ideálnych polkruhových charakteristík) kapacity je pripisovaná vnútorným vlastnostiam ZnO varistorov, pretože vlastnosti ZnO varistorov nemôžu byť adekvátne zobrazené pomocou frekvenčnej závislosti ohmického odporu a kapacity v širokom frekvenčnom rozsahu.

Pozorovaná relaxácia poskytuje dôkaz o hlbokých elektrónových defektoch v ochudobnených oblastiach vytváraných na hraniciach zŕn ZnO varistorov. Nie je to elektródový efekt ani jednoduchá Maxwell-Wagnerova dielektrická relaxácia, ktorá by vyhovovala heterogénnym materiálom s rôznymi dielektrickými konštantami a rezistivitami. Niekoľkými výskumníkmi bolo dokázané, že táto bežná relaxácia súvisí so samostatne ionizovanými vakanciami kyslíka.



Obr. 6 Zmena priemernej absorbovanej energie nových a degradovaných blokov ZnO varistora [8]

Výkonové straty a mechanizmus starnutia

Po pripojení ZnO varistora na trvalé napätie začne ním prechádzať zvodový prúd, ktorý má ohmickú a kapacitnú zložku. Ohmická zložka prúdu s časom narastá a spôsobuje výkonové straty na varistore. Autori [7] použili na pozorovanie výkonových strát 15 vzoriek ZnO varistorov, ktoré boli testované pri rôznej teplote okolia a rôznych hodnotách priložených napätí. Nameraná krivka počas experimentov urýchleného starnutia je zvyčajne rozdelená na tri časti.

Prvá časť tejto charakteristiky ukazuje počiatočné straty a trvá 30 až 60 hodín. V tejto oblasti možno pozorovať strmý nárast z počiatočnej hodnoty výkonových strát až po druhú oblasť, kde sa proces starnutia spomalil. Tieto rýchle zmeny nezodpovedajú prechodnému nárastu teploty varistora, ktorý spôsobuje generovanie tepla, pretože nárast teploty trvá len 0,5 hodiny z celkového času na generovanie tepla vo varistore. Autor predpokladá, že zmenu voltampérovej charakteristiky spôsobuje zmena v procese akumulácie počiatočnej energie.

Druhú časť krivky charakterizuje pomalé starnutie a pomalý nárast výkonových strát v čase. Ak rýchlosť nárastu výkonových strát označíme ako v_p , potom čas za ktorý výkonové straty dosiahnu kritickú hodnotu P_{kr} je životnosť ZnO varistora s priloženým napätím a pri teplote okolia

$$t_A = \frac{P_{kr} - P_1}{v_p} \quad (15)$$

Hodnota kritických výkonových strát je definovaná ako $P_{kr} = 1 \text{ W/cm}^2$ ($0,1624 \text{ W/cm}^3$). Tretiu oblasť charakterizuje rýchly nárast, keď výkonové straty dosiahnu kritickú hodnotu P_{kr} . Ak absorbovaná energia prekročila mieru varistora odovzdávať teplo, dochádza k tepelnému prierazu varistora. Klasifikáciu varistorov podľa výkonových strát urobili autori vo svojej práci, ktorí merali charakteristiky starnutia pomocou výkonových strát a analyzovali mnoho výsledkov získaných z experimentálnych meraní [7].

Do prvej kategórie patria nekvalitné ZnO varistorty, prípadne príliš vysoký priložený napätiový pomer – zvyčajne väčší ako 0,9 –, alebo vysoká teplota okolia, zvyčajne väčšia ako 160 °C. Výkonové straty rastú strmo a dochádza k tepelnému prierazu varistora. Druhú kategóriu tvoria

varistorty, na ktoré bolo priložené vysoké napätie, ale napätiový pomer nebol väčší ako 0,9 a teplota okolia nepresiahla 100 °C. V tomto prípade výkonové straty najprv narastajú rýchlo, potom prechádzajú do pozvoľného nárastu, v poslednej fáze ostro stúpajú až dôjde k tepelnému prierazu. V tretej kategórii sú varistorty, ktorých najprv výkonové straty narastajú s časom, potom dochádza k poklesu strát a pomalému dosiahnutiu stabilnej hodnoty. Deje sa to pri pomerne vysokom napätiovom pomere q , ktorý ale neprekračuje hodnotu 0,9 a pri teplote do 100 °C.

Tepelný prieraz

V zvodičoch prepätia je sintrovaná keramika umiestnená do prostredia pozostávajúcom z plynu alebo hmoty (porcelán, syntetický materiál, živica a pod.), ktorá umožňuje uvoľňovať teplo vznikajúce vplyvom priloženého pracovného napätia U . V oblasti tepelnej rovnováhy, možno vyjadriť schopnosť odovzdávať teplo generované zvodičom

$$D = L_a (T - T_a), \quad (16)$$

kde: D – odovzdávané teplo zvodičom (W/blok), T – teplota keramiky (°C), T_a – teplota okolitého vzduchu (°C) a L_a – koeficient rozptylu tepla (W/K·blok).

Na obr. 6 sú schematicky znázornené zmeny energie absorbovanej blokom zvodiča prepätia. Priebieh označený písmenom D reprezentuje zmenu D ako funkciu teploty keramiky (bloku varistora), krivka P_i reprezentuje zmenu priemernej energie absorbovanej blokom varistora s priloženým napätím U ako funkcia teploty bloku varistora v okamihu $t = 0$ (nový blok) a krivka P_t reprezentuje zmenu priemernej energie absorbovanej blokmi s priloženým napätím ako funkcia teploty v okamihu t_v (efekt starnutia). Priemerná absorbovaná energia a rovnovážna teplota po prvom priložení trvalého prevádzkového napätia zodpovedá priesečníku kriviek $P_i(T)$ a $D(T)$ a je to pracovný bod (P_{eq}, T_{eq}). Nasledujúce starnutie po priložení napätia U „premiestni“ krivku $P(T)$ z P_i v okamihu $t = 0$ na P_t v okamihu t_v , kde je nový pracovný bod ($P_1(t), T_1(t)$). Tento posun pracovného bodu po priamke $D(T)$ pokračuje do okamihu T_L , kde platí rovnosť

$$P_L(T) = D(T), \quad (17)$$

$$\frac{\partial P_L}{\partial T} = \frac{\partial D}{\partial T} \quad (18)$$

Po okamihu t_L zvodič prepätia nie je schopný odovzdávať teplo vyvolané priloženým napätím U ($P > D$), už nie je možná rovnováha a nastáva posun pracovného bodu za bod tepelného prierazu, ktorý môže viesť až k poškodeniu bloku zvodiča. Medzi javmi, ktoré môžu spôsobiť značné namáhanie absorbovanou energiou sú vnútorné prepätia ku ktorým patria dočasné prepätia s priemyselnou frekvenciou a spínacie prepätia. Ak je zvodič prepätia schopný odovzdávať vstupnú energiu, je nárast teploty vratný a všetky charakteristiky sú platné. Pre tento typ prepätí vyskytujúcich sa v okamihu t , pracovný bod (obr. 3) sa pohybuje po priamkach $P(T, t)$ a maximálne prípustné množstvo energie je dané vzťahom

$$e_M(t) = |T'(t) - T_{eq}(t)| \cdot R_0 C, \quad (19)$$

kde: R_0 – hustota keramiky (kg/m^3) a C – merná tepelná kapacita materiálu ($\text{J/kg}\cdot\text{K}$). Za bodom ($P'(t), T'(t)$) sa nachádza oblasť tepelného prierazu.

Vonkajšie prepätia vedú k absorpcii energie vo zvodiči a k čiastočne vratnej degradácii keramiky. Pre tento typ impulzných prepätí, vyskytujúcich sa v čase t , sa pracovný bod nepohybuje po krivke $P(T,t)$, ale po krivke $P_{ap}(T,t)$ ($P_{ap} = m \cdot P$ pričom $m > 1$ v závislosti od počtu aplikovaných impulzov). Z tohto pohľadu aplikácia impulzov prúdu s extrémnou amplitúdou má za následok jav ekvivalentný starnutiu vplyvom priloženého napätia. Všetky elektrické namáhania zvodiča prepätia možno vyjadriť pomocou limitu trvania L_v spojeného s krivkou $P(T,L_v)$, tak že v okamihu L_v je zvodič prepätia stále schopný plniť svoju úlohu ako prepäťová ochrana pre prísnejšie pracovné podmienky. Pre $t > L_v$ je zvodič v oblasti tepelnej stability a dobu L_v možno kvalifikovať ako reálnu životnosť zvodiča prepätia.

Urýchlené starnutie

Na určenie životnosti ZnO sintrovanej keramiky možno použiť Arrheniov zákon

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (20)$$

kde: v – rýchlosť reakcie, E_A – aktivačná energia (eV), k – Boltzmannov konštanta, T – absolútna teplota a A – Arrheniov faktor.

Arrheniov zákon kvantitatívne vyjadruje závislosť rýchlosti prebiehajúcej reakcie na teplote. Meniaci sa počet aktívnych molekúl (ich koncentrácia) úzko súvisí so zmenou fyzikálnych vlastností materiálov.

Časovú zmenu sledovanej fyzikálnej vlastnosti X možno vyjadriť dosadením do Arrheniovoho vzťahu ako

$$\frac{dX}{dt} = -A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} f(P), \quad (21)$$

kde: A – vyjadruje predexponenciálny faktor (s^{-1}), t.j. udáva frekvenciu stretávajúcich sa molekúl.

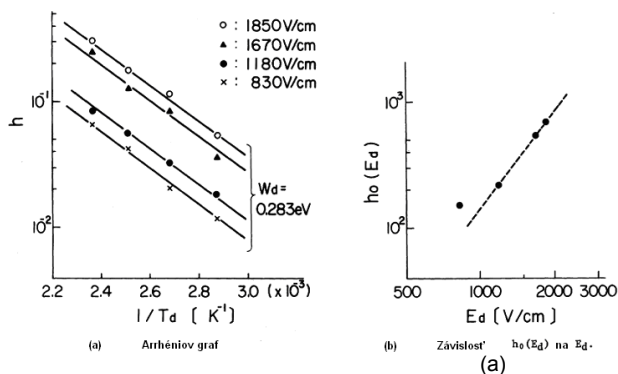
Aktivačná energia E ($J \cdot mol^{-1}$) udáva veľkosť energetickej bariéry, ktorú musia prekonať molekuly vstupujúce do reakcie. R je univerzálna plynová konštanta s hodnotou $8,315 J \cdot grad^{-1} \cdot mol^{-1}$ a T (K) vyjadruje teplotu, pri ktorej reakcia prebieha. Funkcia $f(X)$ zahŕňa postupnosť prebiehajúcej reakcie a rešpektuje súvislosť medzi koncentráciou reagujúcich častíc a prejavom vonkajších zmien, t.j. sledovanou vlastnosťou materiálu.

Linearizáciou rovnice (20) získame

$$\ln(v) = \left(-\frac{E_A}{k}\right) \frac{1}{T} + \ln(A). \quad (22)$$

Určíme si podmienku, ktorej dosiahnutie považujeme za koniec životnosti, napr. pokles alebo nárast niektorého z meraných parametrov (zvodový prúd a pod.). Odmeriame čas dosiahnutia nami stanovenej podmienky t_1 pri teplote T_1 a následne čas t_2 pri teplote T_2 . Dosadením týchto parametrov do rovnice (22) a ich porovnaním získame vzťah pre výpočet aktivačnej energie pre danú reakciu

$$E_A = \frac{k \cdot \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{k \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (23)$$



Obr. 7 Závislosť koeficienta h na teplote T_d a intenzite elektrického poľa E_d [9]

Určenie životnosti varistora

Životnosť varistorov je často určovaná použitím Arrheniovoho zákona z experimentálne získaného času potrebného k tepelnému prerazu. Očakávaná dĺžka životnosti môže byť určená analyticky, ak je za degradačný element pokladaná tepelná rovnováha. Pri konštantnom priloženom elektrickom poli E_d a teplote T_d varistor dosiahne podmienky tepelného prerazu, pretože $J_d(E)$ s časom narastá. Na obr. 6 sa postupne krivka z P pohybuje smerom nahor s činiteľom $1 + h \cdot t^{0.5}$. Koniec životnosti nastáva, keď krivka P nemá žiadne priesečníky s krivkou Q . Životnosť možno určiť graficky z diagramu tepelnej rovnováhy, na ktorom je množstvo generovaného tepla P a tepelné straty Q . Príklad tejto analýzy je zobrazený prerušovanými čiarami na obr. 8. Tieto vypočítané závislosti prakticky ukazujú, že očakávanú životnosť varistora možno určiť z Arrheniovyh závislostí.

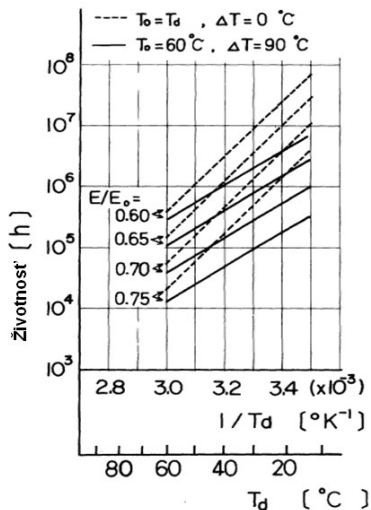
Keď uvažujeme, že proces degenerácie prebieha v rozsahu priemernej pracovnej teploty T_{av} , potom musí byť zvodič stabilný pri svojej maximálnej teplote T_{max} . Okrem toho musí byť dynamicky stabilný voči nárastu teploty o ΔT spôsobenej impulzom prúdu počas prepätia pri teplote T_{max} . Na základe tepelnej rovnováhy možno určiť životnosť varistora graficky ako čas t , pri ktorom sú splnené podmienky: predpoklad, že krivka P varistora starnúceho pri E_d a $T_d = T_{av}$ za čas t má priesečníky s krivkou Q pre teplotu $T_0 = T_{max}$ v dvoch bodoch T_1 a T_2 ; rozdiel medzi T_1 a T_2 musí byť minimálne ΔT .

Návrh experimentu

Pre účely sledovania zmien elektrických vlastností ZnO varistorov sa využilo namáhanie jedným degradačným činiteľom. V prípade tohto experimentu to bolo tepelné namáhanie ZnO varistorov, ktoré simulovalo urýchlené starnutie varistora a procesy prebiehajúce počas degradácie ZnO materiálu.

V experimente sa použili celkovo tri vzorky varistorov s označením JVR05N180K na menovitú napäťovú hladinu 18 V. Možno ich aplikovať na ochranu elektronických zariadení proti preťaženiam a účinkom prepätí v obvodoch nízkeho napätia. Počas urýchleného starnutia boli tieto vzorky umiestnené v silikónovom oleji na dobu 1 268 hodín (čo zodpovedá približne 53 dňom) a tepelne namáhané kontinuálnym pôsobením zvýšenej teploty s priemernou hodnotou $105^\circ C$. Pribeh teploty oleja bol priebežne zaznamenávaný.

Vybrané elektrické veličiny sledované na všetkých vzorkách, t.j. jednosmerné napätie a jednosmerný prúd boli odmerané a zaznamenané ako pred samotným experimentom, tak aj po ukončení tepelného namáhania s cieľom porovnať namerané veličiny pred tepelným starnutím a po jeho ukončení.



Obr. 8 Arrheniov graf životnosti ZnO varistora s priloženým striedavým napätím [9]

Schéma obvodu (obr. 9) pozostáva z fázového regulátora výkonu, regulátora teploty, obvodu tepelnej poistky a nádoby s výhrevným telesom v ktorej sa nachádzali skúmané varistory. Varistory boli umiestnené v silikónovom oleji, ktorý obklopuje celý povrch varistora. Olej zaisťuje, aby bola teplota pôsobiaca na varistor rozložená rovnomerne a aby varistor bol namáhaný na celom povrchu. Použitie silikónového oleja súvisí s jeho veľmi dobrými vlastnosťami a stabilitou pri nízkych, ako aj vysokých teplotách. Taktiež má lepšiu odolnosť voči oxidácii, hydrolýze a vonkajším atmosférickým vplyvom v porovnaní s transformátorovým olejom.

Úlohou fázového regulátora s triakom je riadiť napájanie regulátora teploty. Tým sa zabezpečil pozvoľnejší nábeh teploty v nádobe s olejom, aby olej nebol vyhrievaný na plný výkon výhrevného telesa. Regulátor teploty funguje na cyklickom princípe, čo znamená, že zapína a vypína napájanie výhrevného telesa v nádobe s olejom podľa aktuálnej teploty oleja. Ako spätnú väzbu regulácie regulátor používa PTC termistor, ktorý sa nachádza v oleji.

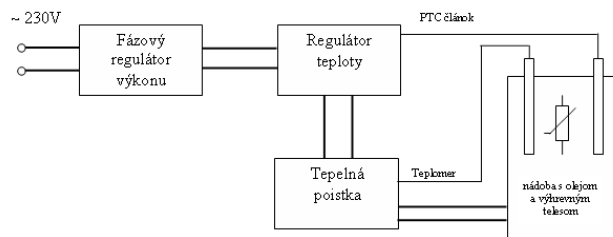
Medzi regulátorom teploty a napájaním výhrevného telesa nádoby sa nachádza tzv. tepelná poistka. Je to obvod, ktorý slúži na prerušenie napájania výhrevného telesa v prípade, ak sa vyskytne problém s regulátorom teploty a teplota oleja prekročí nastavenú maximálnu teplotu oleja 140 °C. Ako merací člen pre obvod tepelnej poistky sa použil ortuťový teplomer so spínačom, ktorý bol ponorený v nádobe s olejom.

Postup merania

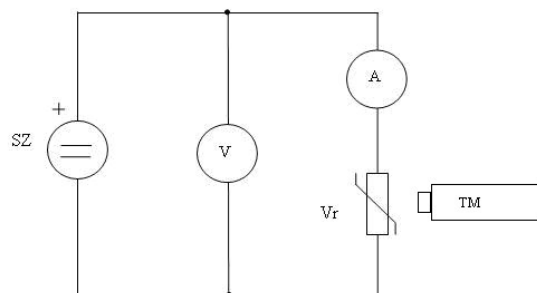
Pred samotným aplikovaním metódy urýchleného starnutia na vzorky varistorov, odmerali sa ich elektrické vlastnosti, t.j. jednosmerné napätie a prúd s cieľom zostrojiť voltampérové charakteristiky pre teplotu okolia 23 °C.

Merací obvod (obr. 10) tvoril jednosmerný stabilizovaný zdroj, do série zapojený varistor s ampérmetrom a paralelne zapojený voltmeter. Pomocou regulovateľného zdroja sa menilo jednosmerné napätie a odčítavala sa jeho veľkosť pri zadaných hodnotách jednosmerného prúdu v rozsahu 10^{-6} A po 10^{-2} A.

Pre väčšie merané prúdy, v našom prípade od hranice 10^{-3} A, sa meranie dočasne prerušovalo a teplota varistora sa kontrolovala pomocou bezkontaktného IR teplomera. Dôvodom bolo ohrievanie varistora vplyvom pretekajúceho prúdu, ktoré by ovplyvnilo merané voltampérové charakteristiky a mohlo spôsobiť ďalšiu nežiaducu degradáciu materiálu.



Obr. 9 Schéma obvodu na realizáciu tepelného starnutia ZnO varistorov



Obr. 10 Schéma meracieho obvodu

Každá vzorka bola meraná takýmto spôsobom desaťkrát, s časovým odstupom medzi jednotlivými meraniami minimálne 1 deň. Časový odstup bol zvolený, aby sa štruktúra meranej vzorky dostala do pôvodného stavu, t.j. ustálenie a rozloženie priestorového náboja, relaxačný čas pre voľné nosiče náboja a pod.

Z nameraných údajov vzoriek sa urobili aritmetické priemery, ktoré sa použili na zostrojenie voltampérových charakteristík. Po ukončení pôsobenia tepelného namáhania boli vzorky opäť merané rovnakým spôsobom: meralo sa jednosmerné napätie a prúd.

Zostrojením voltampérových závislostí meraných vzoriek do grafu možno jednotlivé priebehy vzájomne porovnať a určiť napr. zmenu napätia U_{1mA} alebo veľkosť prúdu pri zadanej hodnote napätia, pričom porovnávať možno vzorky navzájom pred ako aj po ukončení tepelného namáhania.

Na určenie prierného napätia vypočítala sa najprv intenzita elektrického poľa vo varistore E podľa vzťahu (24), prúdová hustota J podľa (25) a následne zostrojila grafická závislosť $E = f(J)$.

$$E = \frac{U}{d}, \quad (24)$$

kde: U – priložené napätie na vzorke, d – hrúbka vzorky.

$$J = \frac{I}{S}, \quad (25)$$

kde: I – prúd tečúci cez vzorku, S – aktívna plocha vzorky.

Na základe vypočítanej prúdovej hustoty J a nameraného napätia U bola zostrojená grafická závislosť $U = f(J)$. Podľa experimentu v [9] sa z priebehu $U = f(J)$ odčítala hodnota prierného napätia U_{bk} pri prúdovej hustote $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Z voltampérovej charakteristiky sa pre zistené $0,8U_{bk}$ odčítala hodnota zvodových prúdov I_L na vzájomné porovnávanie.

Tabuľka 1. Tabuľka vybraných parametrov odčítaných z grafov

	Vzorka č. 4		Vzorka č. 5		Vzorka č. 6	
	0 h	1 286 h	0 h	1 286 h	0 h	1 286 h
U_{1mA} (V)	21,63	20,95	22,14	21,89	22,00	21,13
I_{22V} (mA)	1,584	3,207	0,881	1,201	1,000	2,697
U_{bk} (V)	18,86	18,37	19,94	19,33	19,07	18,72
$0,8U_{bk}$ (V)	15,09	14,70	15,952	15,464	15,256	14,976
I_L (μ A)	0,144	0,131	0,160	0,433	0,112	0,115
α_1	28,47	30,37	29,09	25,14	26,67	31,17
α_2	22,04	22,83	26,07	25,48	22,79	23,58

Pre výpočet koeficientu nelinearity α použil sa (5) a výsledky sa použili na zostrojenie grafických závislostí ako $\alpha = f(I)$, $\alpha = f(U)$. Okrem toho pre definované hodnoty prúdov (v našom prípade 1 mA/1 μ A a 10 mA/100 μ A) odčítali sa z voltampérových charakteristík príslušné hodnoty napätí a vypočítala sa hodnota exponentu α pre zadané hodnoty podľa (5).

V tabuľke 1 sú uvedené pre vzájomné porovnanie výsledkov z nameraných charakteristík sledovaných elektrických veličín, výpočtov, ako aj hodnôt odčítaných z grafických závislostí na začiatku experimentu a na konci experimentu (po aplikácii urýchleného starnutia).

Vyhodnotenie

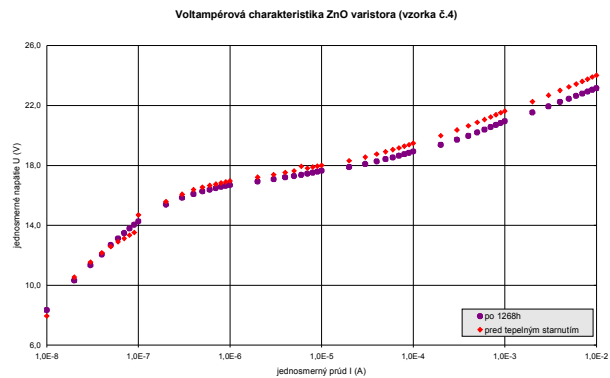
Experiment a merania voltampérovej charakteristiky sú zamerané na sledovanie parametrov v oblasti zvodových prúdov a oblasti pôsobenia varistora, nesledujú však oblasť veľkých prúdov. Zostrojením voltampérovej charakteristiky pre jednotlivé vzorky varistorov a porovnaním priebehov pred tepelným starnutím a po uplynutí 1 268 hodín možno na jednotlivých vzorkách varistorov pozorovať posun v ich charakteristikách. Tento posun vidno napr. na obr. 11 kde posun kvantitatívne možno vyjadriť komparáciou nameraných prúdov pred a po tepelnom starnutí pri rovnakej hodnote napätia. Pre všetky tri vzorky sa zvolila definovaná hodnota napätia 22 V.

Hodnoty prúdov I_{22V} odčítané z voltampérovej charakteristiky pri danom napätí sú uvedené v tabuľke 1. Výsledkom porovnania je nárast prúdu po 1 286 hodinách tepelného starnutia pre všetky merané vzorky.

Ďalšia možnosť na vyjadrenie posunu voltampérovej charakteristiky spočíva v porovnaní jednosmerného napätia pre definovaný prúd 1 mA a teplotu 23 °C označovaného ako U_{1mA} , ktoré sa používa ako jeden z určujúcich parametrov varistora. Z porovnaní týchto napätí vyplýva, že vo všetkých sledovaných vzorkách varistorov došlo k poklesu tohto parametra. V percentuálnom vyjadrení je najmenší pokles na vzorke č. 5 1,13 % a najväčší pri vzorke č. 6 3,95 %.

Zostrojením závislosti $E = f(J)$ možno pozorovať zmenu intenzity elektrického poľa pri rovnakej hodnote prúdovej hustoty. Posun E - J charakteristiky pred a po tepelnom starnutí, ktorý je vidno na obr. 12 má rovnaký charakter ako posun voltampérovej charakteristiky, t.j. mierny pokles. Z grafickej závislosti $U = f(J)$ pre prúdovú hustotu 0,5 mA/cm² sú odčítané prierazné napätia U_{bk} pre jednotlivé vzorky obr. 13.

Prierazné napätie U_{bk} všetkých troch meraných vzoriek má menšiu hodnotu v porovnaní s počiatočným stavom na začiatku experimentu. Pre hodnotu $0,8U_{bk}$ sa z voltampérovej charakteristiky každej vzorky odčítala hodnota zvodového prúdu I_L . Na vzorke č. 4 možno pozorovať nárast zvodového prúdu v porovnaní s pôvodnou hodnotou o 46,99 % a na vzorke č. 5 pokles o 170,78 %, čo poukazuje na značný vplyv tepelného namáhania na hodnotu zvodového prúdu I_L .



Obr. 11 Závislosť $U = f(I)$ pre vzorku č. 4

Pre zadané hodnoty prúdov sa vypočítal koeficient nelinearity α , ktorý určuje nelinearitu varistora. Koeficient nelinearity bol vypočítaný pre nasledovné pomery I_2/I_1 : $\alpha_1 = X_{1mA}/X_{1\mu A}$ a $\alpha_2 = X_{10mA}/X_{100\mu A}$, pričom za x možno dosadiť napätie, resp. prúd. Z vypočítaných parametrov uvedených v tabuľke 1 vidno, že na vzorkách č. 4 a č. 6 nárast koeficientu nelinearity pre zadaný pomer I_2/I_1 , zatiaľ čo na vzorke č. 5 možno pozorovať pokles hodnoty α . Rozdiely sú zreteľnejšie pri porovnávaní prúdov 1 mA/1 μ A, kde má charakteristika strmší priebeh.

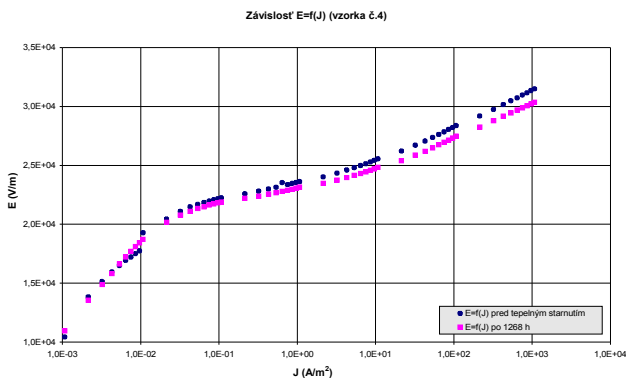
Záver a diskusia

ZnO varistory klasifikujeme medzi sintrovanú keramiku, ktorá má polykrystalický charakter. Pridaním chemických zlúčenín, teplotou a dĺžkou sintrovania sa mení mikroštruktúra keramiky a jej vlastnosti. Pomocou jednomocných a trojmocných prímiesí, ktoré majú charakter donorov alebo akceptorov, možno ovplyvňovať vlastnosti keramiky na báze ZnO a jej voltampérovú charakteristiku. Pre dokonalé pochopenie funkcie varistorov je potrebné porozumieť javom prebiehajúcim v štruktúre keramiky na hraniciach ZnO zrn. Varistory sa ako napäťovo závislé odpory používajú v širokom rozsahu kvôli ich nelineárnej voltampérovej charakteristike a schopnosti absorbovať energiu impulzu prepätia. ZnO materiál má široké uplatnenie v aplikáciách na úrovniach vysokého aj nízkeho napätia, od chránenia distribučných sústav až po ochranu elektronických súčiastok pred účinkami prepätí. Pre aplikácie varistorov na báze ZnO je dôležitým faktorom stabilita voltampérových charakteristík.

Vplyvom rôznych faktorov pôsobiacich na varistory v prevádzke dochádza k transformácii štruktúry sintrovanej keramiky na báze ZnO a k zmenám jej vlastností. Tieto faktory, ktoré spôsobujú neželanú zmenu a degradáciu keramiky, nazývame degradačné faktory. Degradáčny jav závisí hlavne na type namáhania, ktoré možno v princípe rozdeliť na namáhanie jednosmerným napätím, striedavým napätím, tepelné namáhanie a namáhanie spôsobené impulznými napätiami a prúdom. Každý z týchto faktorov, a ich kombinácia, má odlišný vplyv na keramiku a degradačný mechanizmus.

Pôsobenie čiastkových výbojov na povrch varistora spôsobuje zväčšenie zvodového prúdu a následne lokálne prehrievanie keramiky. Oblasti exponované čiastkovými výbojmi majú zvýšenú teplotu, čo časom vedie k povrchovým poruchám pri pracovnom zaťažení. Je známe, že povrchová vrstva varistora a parametre okolitého prostredia majú veľký vplyv na tepelné správanie a jeho životnosť.

Výskum degradačného javu vplyvom jednosmerného napätia preukázal zmeny voltampérovej charakteristiky, nárast zvodového prúdu a pokles prierazného napätia. Tieto zmeny sú prisudzované deformáciám rozloženia katiónov a Schottkyho bariér.



Obr. 12 Závislosť $E = f(J)$ pre vzorku č. 4

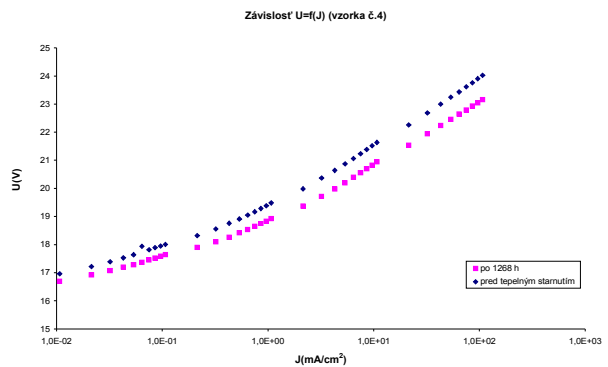
Pokles relaxačného času, t.j. deformácie polkruhových charakteristík v komplexnej rovine, poukazuje na chemické zmeny na hraniciach zŕn spôsobené iónmi kyslíka. Výskum dielektrickej relaxácie poukazuje na posun frekvenčného spektra dielektrických strát po namáhaní impulzmi prúdu na nižšiu úroveň. Tento posun je spôsobený formovaním ekvivalentných dipólov na hraniciach zŕn vplyvom migrácie intersticiál. Na základe experimentov možno charakteristiky výkonových strát rozdeliť na tri typy priebehov, ktoré závisia na priloženom napätí a teplote prostredia. Degradáčny mechanizmus pre tieto typy priebehov bol opísaný na báze Schottkyho bariér, migrácie intersticiál zinku a procese tepelného zotavenia. Tepelný prieraz bloku ZnO varistora pri namáhaní vplyvom striedavého napätia je zapríčinený akumuláciou tepla vo varistore, ktoré produkuje ohmická zložka zvodového prúdu. Hranica dynamickej stability varistora po absorbovaní energie prepätia závisí od intenzity priloženého elektrického poľa E a teploty okolia.

Arrheniov zákon kvantitatívne vyjadruje závislosť rýchlosti prebiehajúcej reakcie na teplote. Pomocou Arrheniových závislostí možno určiť životnosť varistorov pre rôzne prevádzkové teploty. Ďalej možno určiť životnosť varistorov pri kombinácii rôznych degradačných procesov a pracovných podmienok, ako teplota a vlhkosť okolia.

Aktuálnu životnosť zvodíčov prepätia L_v možno určiť bez uvažovania predchádzajúcich prepätí pôsobiacich na zvodíčov alebo s ich uvažovaním. Pre určovanie životnosti varistora sa používajú metódy urýchleného starnutia. Ich cieľom je zistiť životnosť varistora za pomerne krátky čas simulovaním takých podmienok, ktoré zabezpečia prebiehanie degradačných procesov, ale neovplyvnia ich mechanizmus a vplyv na ZnO keramiky. Existuje viacero metód, ako určiť životnosť keramiky na báze ZnO, a to sledovaním zmeny vybraných elektrických parametrov.

Experiment na ZnO varistoroch za účelom skúmania zmeny elektrických parametrov počas urýchleného starnutia bol realizovaný počas 1 268 hodín. Na stabilizáciu teploty a dobrý odvod tepla do varistorov bol použitý olej, v ktorom boli ponorené skúmané vzorky. Celý experiment prebiehal v laboratórnych podmienkach. Zvýšená teplota bola využitá ako degradačný faktor pre metódu urýchleného starnutia, pričom bola udržiavaná na konštantnej hodnote a priebežne monitorovaná.

Účelom aplikovania metódy urýchleného starnutia je získať relevantné elektrické parametre pred a po ukončení experimentu a následne porovnaním nameraných parametrov určiť stupeň zostarnutia varistora. Medzi relevantné dáta, ktoré boli merané, patrili jednosmerné napätie a jednosmerný prúd pri teplote okolia 23 °C. Z týchto údajov sa následne určila intenzita elektrického poľa E , napätie U_{1mA} pre definovaný prúd 1mA, prirazné napätie U_{bk} , koeficient nelinearity α a zvodový prúd I_L .



Obr. 13 Závislosť $U = f(I)$ pre vzorku č. 4

Dané parametre boli namerané, resp. vypočítané pred samotným tepelným namáhaním a po 1 268 hodinách, keď bol experiment prerušený.

Z následného porovnania údajov je zrejмый posun voltampérovej charakteristiky, ktorý možno vyjadriť porovnaním prúdov pri rovnakej hodnote napätia. Výsledkom porovnania je nárast prúdu po tepelnom starnutí. Pri porovnaní napätí U_{1mA} bol najmenší pokles tohto parametra 1,13 % pri vzorke č. 5 a najväčší 3,95 % pri vzorke č. 6. Rovnaký posun ako v prípade voltampérovej charakteristiky bol zaznamenaný aj pre závislosť $E = f(J)$.

Ďalší parameter pre určovanie životnosti varistorov je zvodový prúd. Na vzorke č. 4 došlo k poklesu tohto parametra o 3,7 % a na vzorke č. 6 k nárastu 2,8 %. Treba poznamenať, že pri vzorke č. 5 došlo k nárastu o 171 %, čo mohla spôsobiť chyba v samotnom varistore. Pri takýchto experimentoch často možno pozorovať zlepšenie vo vlastnostiach parametrov varistora, ale nie je to pravidlom. Z tohto dôvodu je potrebné dlhodobé meranie, ktorého výsledky možno použiť pre štatistické vyhodnotenie.

Koeficient nelinearity α bol vypočítaný pre nasledovné pomery I_2/I_1 : 1 mA/1 μ A a 10 mA/100 μ A. Z vypočítaných hodnôt vidno na vzorkách č. 4 a č. 6 nárast koeficientu nelinearity pre zadaný pomer I_2/I_1 , zatiaľ čo na vzorke č. 5 možno pozorovať pokles hodnoty α . Rozdiely sú zreteľnejšie pri porovnávaní prúdov 1 mA/1 μ A, kde sa prejavuje strmší priebeh charakteristiky.

V tomto experimente po ukončení etapy tepelného starnutia sa nedosiahla požadovaná zmena sledovaných elektrických parametrov. Na získanie relevantných výsledkov je potrebné v experimente pokračovať, čím sa zároveň potvrdí alebo vyvráti odchýlka pri meraní zvodového prúdu na vzorke č. 5.

Ako alternatívu možno zvoliť inú teplotu namáhania a experiment opakovať až po dosiahnutie požadovanej zmeny elektrických veličín. Treba však zvážiť trvanie experimentu a maximálnu povolenú teplotu, ktorú možno aplikovať na vzorky bez toho, aby nastali nevratné zmeny. Po dosiahnutí požadovanej zmeny možno vyniesť tieto údaje do Arrheniových závislostí a na ich základe určiť životnosť keramiky na báze ZnO z ktorej sú varistory vyrábané.

Ďalšou alternatívou v pokračovaní experimentu môže byť tepelné namáhanie jednosmerným prúdom. Pretekaním nastaveného jednosmerného prúdu sa varistor ohrieva a dochádza k tepelnému namáhaniu, pričom nie je potrebný silikónový olej. Na dosiahnutie zmeny sledovanej veličiny možno použiť ďalšie metódy medzi ktoré patrí: namáhanie striedavým alebo jednosmerným napätím, impulzy prúdu alebo napätia. Kombinácia týchto metód, napr. tepelné a impulzné namáhanie, umožňuje simulovať reálne podmienky pracovného prostredia varistora a odhad životnosti varistora v prevádzke.

Literatúra

- [1] Yin, G., Li, J., Yao, G., Li, S.: *A new view on impulse degradation of ZnO-based ceramics*, Proceedings of the 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China, 2009. p. 1137–1140. ISBN 978-1-4244-4367-3.
- [2] Eda, K.: *Zinc Oxide Varistors*, In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5, No. 6, 1989. p. 28–41.
- [3] Littelfuse: *Littelfuse Varistors*, Basic Properties, Terminology and Theory. [online] Littelfuse, 1999. [cit. 20101-2-20]. Dostupné na internete: <http://www.littelfuse.com/data/en/Application_Notes/Littelfuse_app-note_an9767.pdf>. Application Note 9767.
- [4] Matsuoka, M.: *Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*, In: Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 10, No. 6, 1971. p. 736–746.
- [5] Zhou, D. et al.: *Degradation phenomena due to dc bias in low-voltage ZnO varistors*, In: Materials Science and Engineering B, Vol. 99, 2003. p. 412–415.
- [6] Wang, A. et al.: *Degradation of ZnO varistor and its dielectric relaxation*, In: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1993. p. 544–549. ISBN 0-7803-0966-9.
- [7] He, J.-L. et al.: *Aging Characteristics and Mechanisms of ZnO Nonlinear Varistors*, Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, China, 2000. p. 790–793. ISBN 0-7803-5459-1.
- [8] Vicaud, A.: *A. C. Voltage Ageing of Zinc – Oxide Ceramics*, In: IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 1, No. 2 1986. p. 49–58.
- [9] Tominaga, S.: *Stability and Long Term Degradation of Metal Oxide Surge Arresters*, In: IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-99, No. 4 1980. p. 1548–1556.
- [10] Kim, Ch.-H., Kim, J.-H.: *Microstructure and electrical properties of ZnO–ZrO₂–Bi₂O₃–M₃O₄ (M=Co, Mn) varistors*, In: Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, No. 8 2004. p. 2537–2546.
- [11] Gulas, R.: *Výskum zmien elektrických vlastností keramických materiálov na báze ZnO počas urýchleného starnutia*. Diplomová práca. Košice: Technická univerzita v Košiciach, Fakulta elektrotechniky a informatiky, 2010. 101 s.

Autori vyjadrujú poďakovanie Agentúre na podporu výskumu a vývoja za podporenie tejto práce v rámci projektu APVV-20-006005 a Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied v rámci projektu VEGA-1/0368/09.

Autori: Bystrík Dolník, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: bystrik.dolnik@tuke.sk

Rudolf Gulas, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: rudolf.gulas@yahoo.com