

Bystrík Dolník, Rudolf Guľas

Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach

Príspevok k mechanizmu starnutia ZnO varistorov

Abstrakt. Starnutie materiálov používaných v elektrotechnike má výrazný vplyv na životnosť elektrického zariadenia. Poznanie mechanizmov starnutia izolačných materiálov umožňuje vedeckým pracovníkom a inžinierom navrhovať konštrukčné prvky elektrického zariadenia tak, aby vnútorné i vonkajšie vplyvy mali znížený dopad na starnutie použitých izolačných materiálov. V článku sa pojednáva o mechanizmoch starnutia ZnO varistorov, pričom sú porovnané rôzne vonkajšie degradačné činitele.

Abstract. Ageing of materials used in electrical engineering has a significant impact on the life of electrical equipment. Knowledge of the mechanisms of ageing of insulating materials, allowing researchers and engineers to design parts of electrical equipment to internal and external factors have reduced the impact of the ageing of the insulating materials. The article discusses the aging mechanisms of ZnO varistor, which compares various external degradation factors.

Kľúčové slová: varistor, ZnO, starnutie, degradácia.

Keywords: varistor, ZnO, ageing, degradation.

Úvod

Sintrovaná keramika vyrobená sintrovaním (spekaním) oxidu zinočnatého (ZnO) alebo karbidu kremíka (SiC) má veľký potenciál pre použitie v nových moderných technológiách. Polovodivá keramika z oxidov kovov má veľmi silne nelineárnu závislosť prúdu od napätia, ktorá vzniká na hraniciach zŕn a schopnosť absorbovať energiu. Vzhľadom na jedinečné elektrické vlastnosti sú stredom záujmu ako pre základný výskum, tak aj pre vývoj nových technológií.

Význam sintrovanej keramiky a tým aj ZnO varistorov začal rásť od roku 1970. Prvé aplikácie v oblasti vysokého napätia začali v strednej Európe od konca deväťdesiatich rokov minulého storočia. V súčasnosti danú oblasť zahŕňa veľa dôležitých prvkov, ako napr. [1–5]: solárne články, plynové senzory, ultrafialové fotodetektory [6], zdroje UV žiarenia, transparentná elektronika [7], chemické absorbery, elektrické a optické prístroje [8–9], elektrostatické disipatívne nanášanie, katalyzátory pre fotokatalytický rozklad, piezoelektrické snímače, biomedicínske vedy, elektrické prepäťové ochrany a i.

Stabilita materiálu počas normálnych prevádzkových podmienok je z dlhodobého hľadiska rozhodujúca pre udržateľný výkon zariadenia. Je známe, že distribučné spoločnosti ako aj firmy, ktoré vyrábajú elektrické a elektronické zariadenia, vynaložili veľké úsilie na testovanie a údržbu s cieľom dosiahnuť neprerušenu prevádzku ich systémov. Preto je dôležitá odvetvie vedeckej činnosti zamerané na výskum degradácie materiálu v dôsledku vonkajších vplyvov.

Starnutie materiálu, akým je keramika na báze ZnO, spôsobené elektrickým poľom, zvýšenou teplotou a inými vonkajšími vplyvmi, môže spôsobiť nezvratné chemické a/alebo morfológické zmeny, ktoré zvyčajne redukujú dobré vlastnosti materiálu.

Niektoré vlastnosti varistorov na báze oxidov kovov

Oxid zinočnatý (ZnO) je zaujímavý materiál pre elektrotechnický priemysel a využiteľný 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.

Varistory vyrábané na báze ZnO sú napäťovo závislé odrody používané v širokom rozsahu kvôli extrémne nelineárnej voltampérovej charakteristike. Používajú sa na chránenie výkonových a signálnych obvodov v elektronických zariadeniach pred nebezpečnými

prepätiami. Vyrábajú sa s prídavkom prímies ako sú: Bi₂O₃, TiO₂, CoO, MnO a Sb₂O₃ v malých množstvách. Tieto prímiesi vylepšujú nelineárnu odozvu a stabilitu ZnO varistorov.

Jednou z hlavných výziev v prebiehajúcich výskumoch a vývoji varistorov je redukcia degradácie, pretože príliš rýchla degradácia keramiky na báze ZnO vedie k nárastu výkonových strát a k poškodeniam varistorov. Problematika starnutia keramiky na báze ZnO stáva sa veľmi dôležitou témou pri aplikáciách a diagnostike ZnO varistorov v rôznych oblastiach, pretože starnutie keramiky na báze ZnO má vplyv na spoľahlivosť a stabilitu ZnO varistorov, čo napokon môže viesť až k ich tepelnému prerazu.

Na vysvetlenie procesov degradácie a mechanizmov starnutia ZnO navrhlo sa niekoľko modelov, ako napríklad model hlbokých pascí, model zachytenia a emisie nosičov náboja v polovodiči, model polarizácie dipólov a iné. Podľa [10] výskum v oblasti jednosmerných a striedavých degradačných procesov ukázal, že namáhanie ZnO materiálov jednosmerným a striedavým napätím spôsobuje degradáciu Schottkyho bariér. Každý degradačný činiteľ má odlišný vplyv na ZnO štruktúru a čas pôsobenia degradačného činiteľa na pozorované vzorky je v každom experimente odlišný.

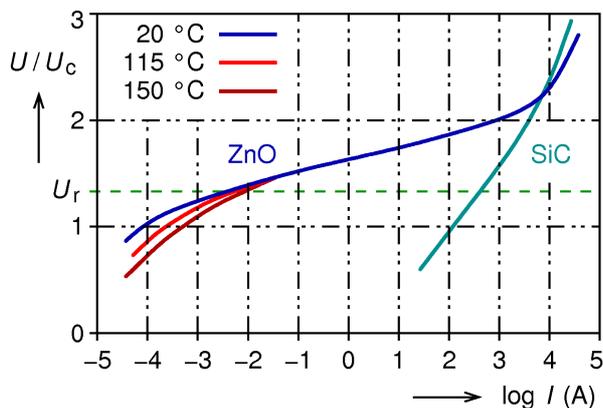
Kombinácia degradačných činiteľov, trvanie ich pôsobenia a samotné zloženie pozorovaných vzoriek vytvára vždy iné podmienky, ktoré vedú k odlišným výsledkom jednotlivých experimentov. Preto treba na tieto výsledky pozerat' komplexne a zamerať sa skôr na pochopenie mechanizmov starnutia ako na samotné číselné výstupy z experimentov.

V súčasnosti sme ešte stále nedospeli k úplnému pochopeniu všetkých procesov prebiehajúcich v štruktúrach ZnO materiálov.

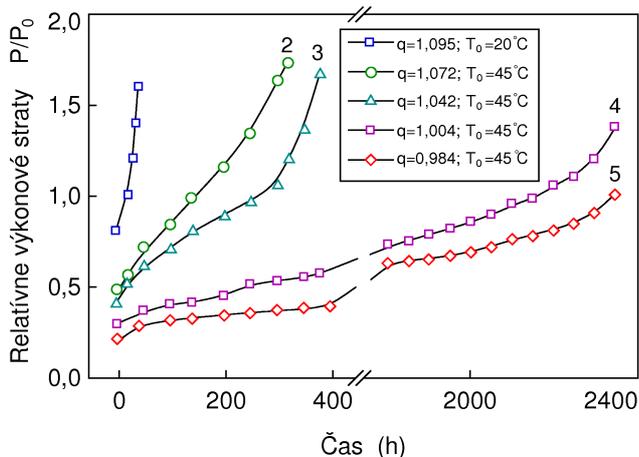
Elektrické vlastnosti

Činnosť varistora ZnO možno vysvetliť za pomoci modelu, ktorý pozostáva zo sériovo a paralelne radených *pn* priechodov, ktorých reprezentantom môžu byť polovodičové diódy. Medzi hranicami ZnO zŕn nachádzajú sa defekty kryštálovej mriežky, ktoré zachytávajú voľné elektróny z polovodivých zŕn oxidu zinku typu n, teda formujú ochudobnenú vrstvu ZnO zŕn v priľahlých oblastiach hraníc zŕn. Rovnaké vlastnosti možno pozorovať na strmom *pn* priechode diód.

Medzi elektrickými veličinami a materiálovými konštantami existuje vzájomná súvislosť, ktorú možno vyjadriť pomocou rovnice



Obr. 1. Porovnanie voltampérovej charakteristiky ZnO a SiC varistora



Obr. 2. Závislosť výkonových strát pri rôznych priložených napätiach a teplotách [11]

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

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

Typická voltampérová charakteristika ZnO varistora je na obr. 1. 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 $10^9 \Omega$). Charakteristika varistora v pracovnej oblasti je určená rovnicou

$$I = k U^\alpha, \quad (2)$$

kde: k je konštanta a exponent α definuje stupeň nelinearity varistora – určuje citlivosť varistora a možno ho určiť napr. zo sklonu voltampérovej charakteristiky. V tejto oblasti je varistor vodivý a napätie na varistore je 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 10 Ω .

Mikroštruktúra varistora

ZnO varistor je polykrystalický materiál, ktorý je zložený z polovodivých ZnO zŕn s funkčnými hranicami zŕn. Prierazné napätie sintrovanej časti je úmerné počtu hraníc zŕn medzi dvoma elektródami. Z toho vyplýva, že prierazné napätie je nepriamo úmerné veľkosti ZnO zŕn.

Veľkosť ZnO zŕn je zvyčajne 5 až 20 μm a závisí od kompozície materiálu, teploty a času sintrovania. Mikroštruktúra na hraniciach zŕn je komplikovaná a je približne klasifikovaná do troch typov.

Typ I má pomerne silnú (0,1 až 1 μm) Bi_2O_3 obohatenú medzizrnovú vrstvu na hraniciach zŕn. 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.

Aplikácia degradáčnych činiteľov v experimentoch

Postupná degradácia ZnO varistorov spôsobená namáhaním elektrickým poľom vedie k tepelným prierazom a k poškodeniu izolačných vlastností už pri nízkych napätiach. Degradáčny jav závisí najmä na type namáhania, ktoré možno v princípe rozdeliť na:

- namáhanie jednosmerným napätím,
- namáhanie striedavým napätím,
- tepelné namáhanie a
- namáhanie spôsobené impulzmi napätia a prúdu.

Uvedené degradačné procesy spôsobujú zmeny voltampérovej charakteristiky ako aj zvodového prúdu varistora. Použitie namáhania pomocou jednosmerného napätia kombinuje sa často so súčasným namáhaním zvýšenou teplotou. Ako kritérium pre ukončenie namáhania, resp. dosiahnutie definovaného degradačného faktora, používa sa limitná hodnota zvodového prúdu niekoľkonásobne prekračujúca počiatočnú hodnotu nameranú na začiatku experimentu. Ako príklad možno uviesť napr. použitie stabilizovaného jednosmerného napätia pri teplote 140 $^\circ\text{C}$ s celkovým trvaním 120 hodín, napätovým pomerom $0,75U_{1mA}$ a limitnou hodnotou zvodového prúdu na 200 μA .

Príspevok výkonových strát a mechanizmus starnutia

Pripojením ZnO varistora na napätie začne ním prechádzať zvodový prúd, ktorý má ohmickú a kapacitnú zložku. Ohmická zložka tohto prúdu s časom narastá a spôsobuje výkonové straty na varistore. Nameranú krivku počas experimentov urýchleného starnutia možno zvyčajne rozdeliť na tri časti [11]. Prvá časť charakteristiky (obr. 2) 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. Autor predpokladá, že zmenu voltampérovej charakteristiky spôsobuje zmena v procese akumulácie počiatočnej energie.

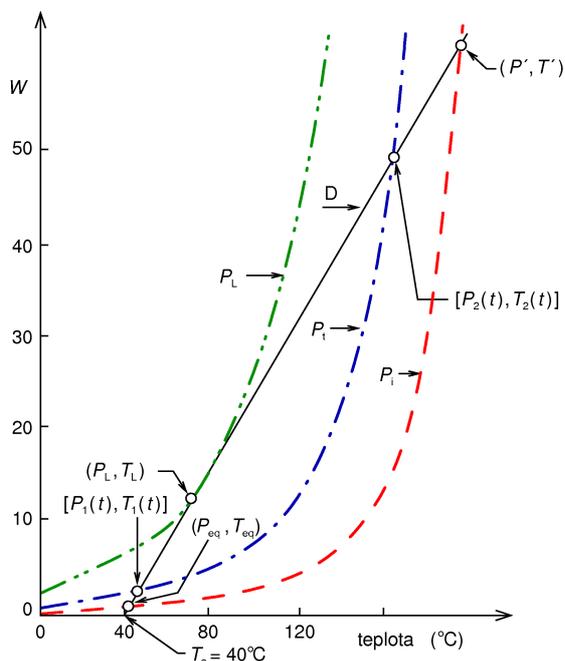
Druhú časť krivky charakterizuje pomalé starnutie a pomalý nárast výkonových strát v čase. Ak rýchlosť nárastu výkonových strát označíme ako v_p , potom čas za ktorý výkonové straty dosiahnu kritickú hodnotu P_{kr} je životnosť ZnO varistora s priloženým napätím a pri teplote okolia

$$t_A = \frac{P_{kr} - P_1}{v_p}. \quad (3)$$

Hodnota kritických výkonových strát je definovaná $P_{kr} = 1 \text{ W/cm}^2$ ($0,1624 \text{ W/cm}^3$) a empirické vyjadrenie strát $P_1 = 1,1 \cdot [\exp(P_0) - 1]$.

Tretiu oblasť charakterizuje rýchly nárast, keď výkonové straty dosiahnu kritickú hodnotu P_{kr} . Ak absorbovaná

energia prekročí mieru odovzdávať teplo, dochádza k tepelnému prerazu varistora. Zvyčajne prvá a tretia oblasť majú veľmi krátke trvanie v porovnaní s druhou pomaly narastajúcou oblasťou.



Obr. 3 Zmena priemernej absorbovanej energie nových a degradovaných blokov ZnO varistora [8]

Tepelný preraz

Prostredie v ktorom sú umiestnené ZnO varistory pozostáva z plynu alebo hmoty, ktorá umožňuje uvoľňovať teplo vznikajúce vplyvom priloženého pracovného napätia U (porcelán, syntetický materiál, živica a pod.). V oblasti tepelnej rovnováhy, možno vyjadriť schopnosť odovzdávať teplo generované varistorom

$$D = L_a (T - T_a) , \tag{4}$$

kde: D – odovzdávané teplo varistorom (W/blok), T – teplota keramiky (°C), T_a – teplota okolitého vzduchu (°C) a L_a – koeficient rozptylu tepla (W/K·blok). Na obr. 3 sú schematicky znázornené zmeny energie absorbovanej blokom varistora. Priebeh 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_L 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 priložení 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_L v okamihu t_v , kde je nový pracovný bod $(P_L(t), T_L(t))$. Tento posun pracovného bodu po priamke $D(T)$ pokračuje do okamihu T_L , kde platí rovnosť

$$P_L(T) = D(T) , \tag{5}$$

$$\frac{\partial P_L}{\partial T} = \frac{\partial D}{\partial T} . \tag{6}$$

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

$$e_M(t) = |T'(t) - T_{eq}(t)| \cdot \rho_o C , \tag{7}$$

kde: ρ_o – hustota keramiky (kg/m³) a C – merná tepelná kapacita materiálu (J/kg·K). Za bodom $(P'(t), T'(t))$ sa nachádza oblasť tepelného prerazu. Pre impulzné prepätia pracovný bod nepohybuje sa 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 starnutie vplyvom priloženého napätia je ekvivalentné javu počas aplikácie impulzov prúdu s veľkou amplitúdou.

Dynamická stabilita varistorov

Po absorbovaní energie prepätia varistorom začne sa do určitej hranice okamžite zvyšovať teplota pod vplyvom namáhania prevádzkovým napätím, čím sa zmení aj tepelná bilancia. Preto požaduje sa určitý rozdiel medzi elektrickou pevnosťou E počas prevádzkového napätia a kritickou elektrickou pevnosťou E^* . Okamžitý vzostup teploty bloku ΔT (°C) je určený podielom energie prichádzajúceho napätia A (J) a prijatým teplom ako

$$\Delta T = \frac{A}{\rho \cdot c_p \cdot S \cdot h} , \tag{8}$$

kde: ρ – hustota (kg/m³), c_p – špecifická tepelná kapacita bloku varistora, S je plocha bloku varistora a h je výška bloku varistora. Za predpokladu, že prúd blesku má amplitúdu prúdu I_p (kA) a tvar (8/20) μ s a prechádza cez blok varistora s hrúbkou h (cm), potom energiu A možno približne vypočítať

$$A = 0,03 I_p \cdot E_0 \cdot h , \tag{9}$$

za predpokladu, že impulz prúdu má tvar obdĺžnika s trvaním 20 μ s a predpokladanou intenzitou na element $1,5 \cdot E_0$ (V/cm). Pre obdĺžnikový impulz prúdu vyvolaný spínacím prepätím I_s (kA) a s trvaním 2 ms je energia prepätia daná

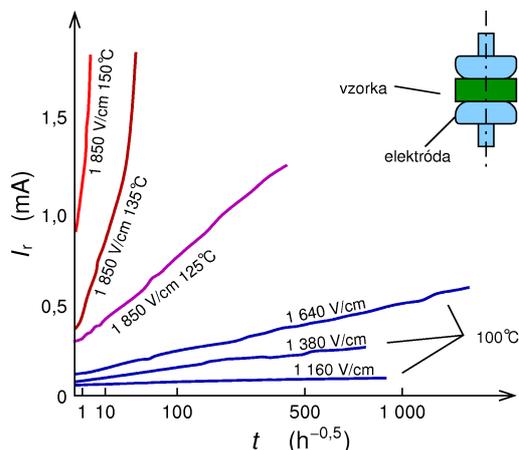
$$A = 3 I_s \cdot E_0 \cdot h . \tag{10}$$

V tomto prípade predpokladá sa napäťový gradient $1,4 \cdot E_0$ na jednotku výšky bloku a impulz prúdu prechádzajúci cez blok má trojuholníkový tvar. Nárast teploty vplyvom spínacieho prepätia je omnoho väčší ako vplyvom atmosférického prepätia.

Aplikácia Arrheniovoho zákona v metódach urýchleného starnutia

Na určenie životnosti ZnO varistorov používa sa Arrheniov zákon, ktorý možno vyjadriť ako

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} , \tag{11}$$



Obr. 4 Zmena zvodového prúdu počas dlhodobého namáhania striedavým napätím [13]

kde: v – rýchlosť reakcie, E_A – aktivačná energia (eV), k – Boltzmannová 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.

Dosadením časovej zmeny sledovanej fyzikálnej vlastnosti počas navrhnutého experimentu do Arrheniovho vzťahu a následnou linearizáciou možno vyjadriť rýchlosť reakcie ako

$$\ln(v) = \left(-\frac{E_A}{k}\right) \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (12)$$

kde: A – vyjadruje predexponenciálny faktor (s^{-1}), t. j. udáva frekvenciu stretávajúcich sa molekúl. Definujú sa podmienky, ktorých dosiahnutie považuje sa za koniec životnosti, napr. pokles alebo nárast niektorého z meraných parametrov (zvodový prúd a pod.).

Odmeria sa čas dosiahnutia nami stanovenej podmienky t_1 pri teplote T_1 a následne čas t_2 pri teplote T_2 . Dosadením týchto parametrov do (12) a ich vzájomným porovnaním získame vzťah pre výpočet aktivačnej energie pre danú reakciu

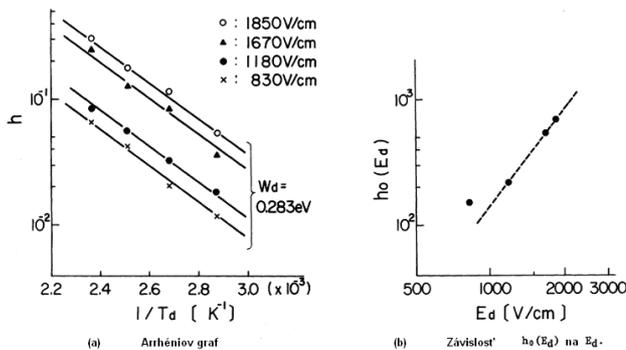
$$E_A = \frac{k \cdot \ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{k \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (13)$$

Definícia testu urýchleného starnutia

Aplikácia metódy urýchleného starnutia je silne viazaná na teplotu skúmanej vzorky počas experimentov. Treba však brať ohľad na to, že zvyšovanie teploty s cieľom skrátiť trvanie experimentu je limitované nevratnými zmenami chemických reakcií prebiehajúcich v materiáli.

Autor v [12] vybral pre účely experimentálneho testovania na vyrobených ZnO varistorových blokoch len určitý rozsah teplôt, pretože

- a) teplota materiálu by má byť taká, aby sa generovalo urýchlene tepelné namáhanie bez zmeny pracovných mechanizmov pri bežnom starnutí pri teplote okolia,
- b) teplota má byť taká, aby dĺžka testu ostala primeraná,
- c) rozsah teplôt má byť dostatočne široký pre skúmanie a potvrdenie vzťahu medzi teplotou a životnosťou s dostatočnou presnosťou.



Obr. 5. Závislosť koeficientu h od teploty T_d a intenzity elektrického poľa E_d [13].

Aktuálnu životnosť varistorov možno určiť dvomi spôsobmi. Bez uvažovania predchádzajúcich prepätí pôsobiacich na varistor a s ich uvažovaním.

Degradácia vplyvom striedavého napätia

Po priložení striedavého napätia na ZnO varistor bolo meraním ohmickej zložky zvodového prúdu autorom [13] ukázané, že zvodový prúd postupne narastal, dokonca aj keď namáhanie bolo nižšie ako kritické namáhanie, ktoré je dostatočné pre tepelný prriez varistora.

Nárast zvodového prúdu, ktorý možno sledovať z grafu na obr. 4., je úmerný druhej odmocnine očakávaného času v počiatočnej a konečnej fáze experimentu. Podľa autora závislosť ohmickej zložky prúdovej hustoty zvodového prúdu J_r od priloženého elektrického poľa je vyjadrená ako funkcia teploty

$$J_r = J_0(E) \cdot \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right) \quad (14)$$

kde: W_c – aktivačná energia, T – teplota, E – intenzita elektrického poľa. Veličina $J_0(E)$ závisí od priloženého elektrického poľa. Charakteristiku E - J_r pre degradovaný varistor možno vyjadriť nahradením $J_0(E)$ z (14) za $J_d(E)$ nasledovne

$$J_d = J_0(E) \cdot (1 + h_d \sqrt{t}) \quad (15)$$

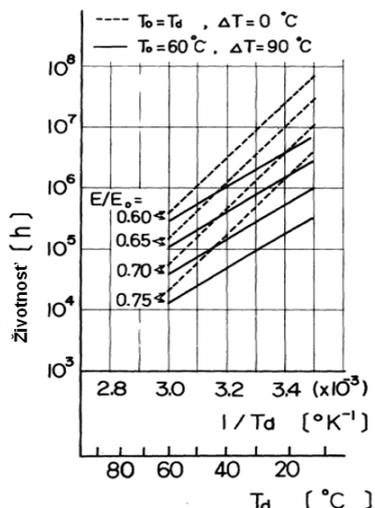
kde: h_d – rýchlosť degradácie. Ako už bolo spomenuté vyššie, rýchlosť degradácie závisí od teploty T_d a elektrického poľa E_d , čiže od podmienok, počas ktorých degradácia prebieha a jej tepelná závislosť je daná Arrheniovou závislosťou

$$h_d = h_0(E_d) \cdot \exp\left(-\frac{W_d}{kT_d}\right) \quad (16)$$

kde: W_d – aktivačná energia pre degradačný proces, $h_0(E_d)$ je iba funkciou E_d . Uvedená rovnica je overená pre experimentálne dáta, pozri obr. 5a. Z priebehu vyplýva, že W_d je nezávislá od E_d a jej hodnota je daná $W_d = 0,28$ eV. Funkcia $h_0(E_d)$ je pre praktické využitie v rozsahu E_d daná približne

$$h_0(E_d) = H_0 \cdot E_d^n \quad (17)$$

kde: H , n – konštanty závislé od vnútorných vlastností materiálu. Poznamenajme, že hodnoty $H_0 = 2,3 \cdot 10^{-6}$, $n = 2,6$ zodpovedajú priamke s prerušovanou čiarou na obr. 5b.



Obr. 6. Arrheniov graf životnosti ZnO varistora s priloženým AC napätím [13]

Stanovenie životnosti varistora

Na stanovenie životnosti ZnO varistorov možno použiť Arrheniov zákon z experimentálne získaného času, ktorý je potrebný na dosiahnutie tepelného prerazu varistora. Očakávaná životnosť môže sa určiť analyticky, keď za degradačný element pokladáme tepelnú rovnováhu.

Priložením konštantného elektrického poľa E_d a pri teplote T_d varistor dosiahne podmienky tepelného prerazu, pretože $J_d(E)$ s časom narastá ako je uvedené v (12). Príklad analýzy je zobrazený prerušovanými čiarami na obr. 6. Tieto vypočítané závislosti prakticky ukazujú, že očakávanú životnosť varistora možno určiť z Arrheniových závislostí. Za predpokladu, že proces degenerácie prebieha v rozsahu priemernej pracovnej teploty T_{av} , musí byť varistor stabilný pri svojej maximálnej teplote T_{max} . Okrem toho musí byť dynamicky stabilný voči nárastu teploty o ΔT spôsobený impulzom prúdu počas prepätia pri teplote T_{max} . Na základe tepelnej rovnováhy možno určiť životnosť varistora graficky.

Záver

Varistory klasifikujeme medzi sintrovanú keramiku na báze oxidov kovov. Pre dokonalé pochopenie funkcie varistorov treba porozumieť javom prebiehajúcim v štruktúre keramiky na hraniciach ZnO zrn. Varistory ako napäťovo závislé odpory používajú sa v širokom rozsahu kvôli ich nelineárnej voltampérovej charakteristike a schopnosti absorbovať energiu prepätového impulzu. ZnO materiál má široké uplatnenie v aplikáciách na úrovniach vysokého aj nízkeho napätia. Pre aplikácie varistorov na báze ZnO je dôležitým faktorom stabilita voltampérových charakteristík. Vplyvom rôznych faktorov pôsobiacich na varistory dochádza k transformácii ich štruktúry ako aj k zmenám ich vlastností. Tieto faktory, ktoré spôsobujú neželané zmeny a degradáciu, nazývame degradačné faktory. Degradáčny jav závisí hlavne od typu namáhania, ktorý možno v princípe rozdeliť na namáhanie jednosmerným napätím, namáhanie striedavým napätím, tepelné namáhanie a namáhanie spôsobené impulznými napätiami a prúdmi. Každý z týchto faktorov, a ich kombinácia, má odlišný vplyv na degradačný mechanizmus varistora. Na základe experimentov možno charakteristiky výkonových strát rozdeliť na tri typy priebehov, ktoré závisia od priloženého napätia a teploty prostredia. Degradáčny mechanizmus pre tieto typy priebehov bol opísaný na báze Schottkyho bariér, migrácie intersticiál zinku a procese tepelného zotavenia. Tepelný preraz bloku ZnO varistora pri namáhaní vplyvom striedavého napätia je zapríčinený akumuláciou tepla vo varistore, ktoré produkuje ohmická zložka zvodového prúdu. Pomocou Arrheniových závislostí

možno určiť životnosť varistorov pre rôzne prevádzkové teploty. Ďalej možno určiť životnosť varistorov v kombinácii s rôznymi degradačnými procesmi a v rôznych pracovných podmienkach.

Na určenie životnosti varistora používajú sa už veľmi dobre známe metódy urýchleného starnutia. Podmienky, za ktorých sa majú testy resp. experimenty realizovať, sú presne definované v normách alebo v testovacích postupoch, alebo sú rôznym spôsobom modifikované, najmä počas experimentov v laboratórnych podmienkach s cieľom dostať sa k hraničným hodnotám degradačných činiteľov. Týmto spôsobom možno robiť experimenty s väčšou variabilitou degradačných činiteľov. Ich cieľom je zistiť životnosť skúmanej vzorky – varistora, za pomerne krátky čas simulovaním takých podmienok, ktoré zabezpečia prebiehanie degradačných procesov, ale neovplyvnia mechanizmus chemických reakcií a vplyv na keramiku ZnO. Existuje viacero metód, ako určiť životnosť keramiky na báze ZnO a to sledovaním zmeny vybraných elektrických parametrov.

Literatúra

- [1] Matsuoka, M. Nonohmic Properties of ZnO Ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, roč. 10, č. 6, s. 736–746, 1971.
- [2] [Hingorania, S. et al. Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies, Materials Research Bulletin, roč. 28, č. 12, s. 1303–1310, 1993.
- [3] Gopal, P., Spaldin, N. Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO, Journal of Electronic Materials, roč. 35, č. 4, s. 538–542, 2006.
- [4] Özgür, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics, Applied Physics Reviews, roč. 98, s. 1–103, AIP, 2005.
- [5] Sagar, P., Kumar, M., Mehra, R. M. Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films, Materials Science – Poland, roč. 23, č. 3, s. 685–696, 2005.
- [6] Lee, W. et al., Field emission characteristics of ZnO nanoneedle array cell under ultraviolet irradiation, Physics Letters A, roč. 370, č. 3–4, s. 345–350, 2007.
- [7] Pearton, S. J. et al., Recent advances in processing of ZnO, Journal of Vacuum Science and Technology B, Microelectronics and Nanometer Structures, roč. 22, č. 3, s. 932–948, 2004.
- [8] Sun, X. Designing efficient field emission into ZnO, SPIE Newsroom, The International Society for Optical Engineering, s. 1–4, 2006.
- [9] Sahay, P. P. et al., Optical and electrical studies on spray deposited ZnO thin films, Crystal Research and Technology, roč. 42, č. 7, s. 723–729, 2007.
- [10] Yin, G. A new view on impulse degradation of ZnO-based ceramics, Proc. of the 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Properties and Applications of Dielectric Materials, roč. 9, s. 1137–1140, 2009, ISBN 978-1-4244-4367-3.
- [11] 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, s. 790–793, 2000, China, ISBN 0-7803-5459-1.
- [12] Vicaud, A. Voltage Ageing of Zinc – Oxide Ceramics, IEEE Transactions on Power Delivery, roč. 1, č. 2, s. 49–58, 1986.
- [13] Tominaga, S. et al., Stability and Long Term Degradation of Metal Oxide Surge Arresters, IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, roč. 99, č. 4, s. 1548–1556, 1980.

Autori vyjadrujú poďakovanie Agentúre na podporu výskumu a vývoja za podporenie tejto práce v rámci projektu APVV-20-006005 a Vedeckej grantovej agentúry 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 Gul'as, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektro-techniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: rudolf.gulas@yahoo.com