

## I. Wstęp.

Warystory tlenkowe są to rezystory o nieliniowej charakterystyce prądowo napięciowej opisanej równaniem:

$J = C \cdot V^a$ , gdzie:

J - gęstość prądu ( $A/m^2$ ),

V - napięcie (V),

C - stała zależna od materiału, technologii i numeru serii produkcyjnej,

a - współczynnik nieliniowości.

Warystory w praktyce stosujemy do niwelowania przepięć zagrażających elementom obwodu elektrycznego. Gdy napięcie na obiekcie chronionym zaczyna wzrastać ponad określony poziom, następuje gwałtowny spadek rezystancji warystora. Przepięcie zostaje ograniczone do wartości bezpiecznej dla chronionego przed zniszczeniem elementu obwodu elektrycznego. Pracujący w obwodzie warystor jest więc narażony na długotrwałe obciążenie napięciem roboczym oraz na krótkotrwałe, powtarzające się, impulsy przepięciowe. Poddawane tego typu oddziaływaniom warystory mogą ulegać degradacji zmieniając swoje właściwości, w tym także charakterystykę prądowo napięciową. W wyniku degradacji następuje wzrost prądu upływowego, wzrost wydzielania mocy, wzrost temperatury i w rezultacie może dojść do uszkodzenia warystora w wyniku efektu niestabilności termodynamicznej. Wielkość degradacji można określić badając wielkość zmian napięcia na warystorze przy stałym prądzie i w ściśle określonych warunkach próby, tj. wyznaczając temperaturę, czas próby, rodzaj i wielkość obciążenia. Zmiany charakterystyki  $I=f(U)$  na skutek degradacji polegają na obniżeniu jej przebiegu zwłaszcza w jej części środkowej, tj. w miejscu definiowania napięcia charakterystycznego, przy prądzie  $I=1mA$ . Zmiany, o których mowa są asymetryczne w przypadku, gdy oddziaływanie degradujące było asymetryczne, tj. napięciem, prądem lub impulsami typu jednokierunkowego z jakimi mamy do czynienia w przypadku pracy ogranicznika warystorowego w obwodzie prądu stałego albo symetryczne, gdy oddziaływanie miało charakter symetryczny z jakim mamy do czynienia w obwodach prądu przemiennego. Wielkość degradacji rośnie wraz ze wzrostem przyłożonego obciążenia zarówno długotrwałego, jak i impulsowego. Szybkość degradacji maleje z czasem, po czym się ustala, a następnie znowu wzrasta sygnalizując szybkie zniszczenie warystora. Praktyka dowodzi, że własności warystora zmienione wskutek degradacji są odwracalne, przy czym wygrzewanie w temperaturze 700-970K zawsze powoduje całkowity powrót charakterystyki  $I=f(U)$  do wyjściowego kształtu.

## 1.1 Podstawowe informacje dotyczące warystorów tlenkowych.

### 1.1.1 Technologia wytwarzania warystorów tlenkowych.

Warystory tlenkowe produkowane są na bazie tlenku cynku (ca 95%) domieszkowanego małymi ilościami tlenków innych metali ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Bardzo ważne jest tu ściśle przestrzeganie technologii produkcji, tj. jakości surowców, składu i czystości tworzywa warystorowego oraz parametrów technicznych poszczególnych operacji przetwórczych takich jak: odważanie, mieszanie lub mielenie, kalcynacja, rozdrabnianie, prasowanie, spiekanie, szlifowanie, nanoszenie elektrod, wygrzewanie, nanoszenie powłok hermetyzujących, selekcja i oznaczanie, testowanie własności końcowych. Warystorom nadaje się najczęściej kształt krążków lub pierścieni.

### 1.1.2 Budowa i mikrostruktura warystorów tlenkowych.

Warystory tlenkowe mają strukturę polikrystaliczną, zawierającą kryształy, których wielkość można zmieniać poprzez zmianę warunków technicznych w procesie technologicznym. Stosunkowo duże ziarna tlenku cynku są otoczone cienką, rzędu kilku  $\text{Å}$ , warstwą izolacyjną tlenków niektórych metali domieszkujących. Na granicy ziaren tlenku cynku powstaje bariera potencjału  $V_b$  o wartości  $(1\div 3)V$ . Ze względu na stosunkowo niewielką rezystywność tlenku cynku, pomniejszoną jeszcze niektórymi domieszkami np.  $\text{CoO}$ , spadek napięcia na warystorze  $U$  określa wzór:

$U_v \approx V_b \cdot n = V_b \cdot H / d$ , gdzie:

$n$  - średnia ilość ziaren  $\text{ZnO}$  pomiędzy elektrodami w osi symetrii warystora,

$H$  - grubość warystora,

$d$  - zastępcza średnica ziarna  $\text{ZnO}$ .

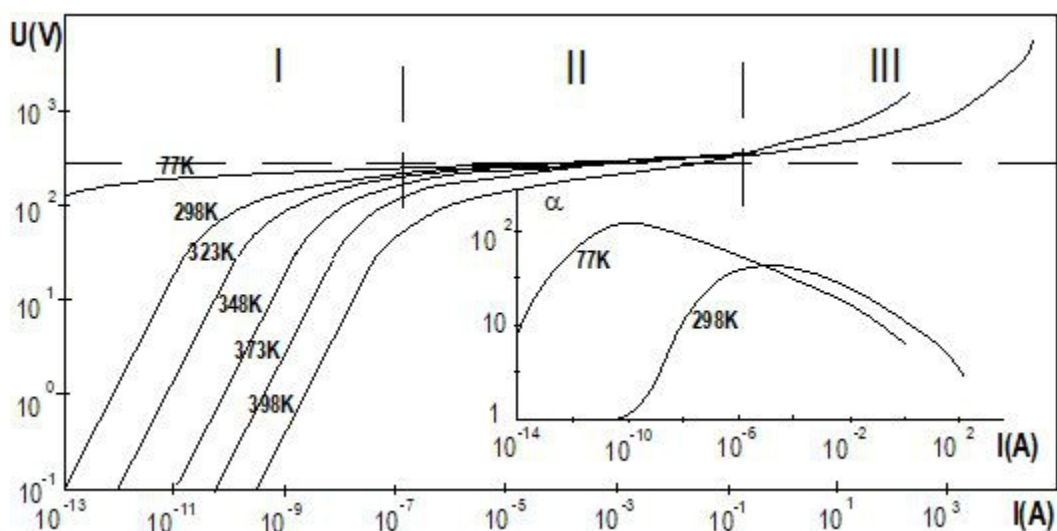
Odpowiednie wartości napięć charakterystycznych warystorów uzyskuje się więc m.in. poprzez zmianę grubości warystora ( $H$ ) lub przez odpowiednio sterowany w procesie technologicznym (czas i temperatura spiekania) wzrost ziaren  $\text{ZnO}$  ( $d$ ). Nieliniowe właściwości warystorów tlenkowych są kształtowane na granicach ziaren tlenku cynku, który jest półprzewodnikiem typu  $n$ . Szerokość przerwy energetycznej w tlenku cynku wynosi  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{eV}$ , a jego rezystywność  $(1\div 100)\Omega\text{m}$ , co odpowiada koncentracji elektronów rzędu  $(10^{21}\div 10^{22})\text{m}^{-3}$ . Przenikalność dielektryczna  $\epsilon_r = 8,5$ . Nieliniowe przewodnictwo ceramiki warystorowej jest związane z obecnością fazy między ziarnowej o średnicy grubości rzędu  $1\mu\text{m}$ . W fazie tej znajdują się wszystkie składniki tworzywa warystorowego. Wielkość ziarna rośnie ze wzrostem temperatury spiekania i wynosi ok.  $10\mu\text{m}$  dla  $1620\text{K}$ . Większość ziaren tlenku cynku styka się ze sobą bez pośrednictwa fazy między ziarnowej. Badania wykazały, że mimo to kształt charakterystyki  $I=f(U)$  warystora jest niezmienny w szerokim zakresie zawartości fazy między ziarnowej. Podstawową fazą

spieku są półprzewodzące ziarna ZnO zawierające rozpuszczone jony Co i Mn. Ziarna te stykają się ze sobą w większości bez pośrednictwa innej fazy, tworząc podwójne granice ZnO-ZnO. Struktura tych granic jest zmodyfikowana poprzez obecność atomów o dużym promieniu jonowym, np. bizmutu (Bi). Poprzez takie właśnie granice przebiegają ścieżki przewodzenia prądu i dlatego nazywają się one granicami aktywnymi dla przewodnictwa. Faza między ziarnowa występuje głównie na stykach trzech ziaren ZnO, a czasem i na granicach podwójnych. Jest ona jednak najprawdopodobniej nieaktywna w procesie przewodnictwa. Faza ta zawiera głównie tlenek bizmutu w różnych odmianach polimorficznych lub jego związki. W fazie między ziarnowej rozpuszczają się wszystkie składniki tworzywa warystorowego.

### 1.1.3 Własności elektryczne warystorów ZnO.

#### 1.1.3.1 Charakterystyka prądowo napięciowa.

Zależność charakterystyki  $I = f(U)$  od temperatury pokazano na rysunku.



W pierwszej części tej charakterystyki wyraźnie widać znaczną zależność prądu od temperatury. Ma to miejsce w zakresie prądów mniejszych od 1mA, czyli tzw. prądów upływowych. Zakres pierwszy charakterystyki (I) odpowiada izolacyjnemu charakterowi pracy, a jednocześnie warunkom pracy ciągłej warystora. W obszarze (II) i (III) zależność od temperatury praktycznie nie występuje. Napięcie charakterystyczne  $U_{1mA}$  (tzn. napięcie panujące na warystorze przy przepływie prądu 1mA) w niewielkim stopniu maleje ze wzrostem temperatury. Na podstawie ww. wniosków można stwierdzić, że w procesie przewodnictwa warystora dominują przynajmniej dwa mechanizmy transportu nośników prądu: Inny w obszarze prądu upływowego i inny w obszarze prądu wyładowczego. Poprzez dobór parametrów atmosfery i temperatury spiekania można stosując

identyczny skład chemiczny tworzywa otrzymać różne typy warystorów o różnych napięciach charakterystycznych, ale o tej samej grubości. Jest to ważne ponieważ, od objętości warystora zależy zdolność absorpcji przez niego energii udaru. Kształt charakterystyki  $I = f(U)$  warystora można zmieniać przez dodatki odpowiednich tlenków metali o dużym promieniu jonowym. Tlenki metali o małym promieniu jonowym (Mn, Co) dyfundują do wnętrza ziaren ZnO i także wpływają na wielkość nieliniowości charakterystyki warystora. Zmieniają one także przewodność ziaren tlenku cynku powodując przesuwanie się III obszaru charakterystyki do większych gęstości prądu. Na przebieg charakterystyki w tym obszarze największy wpływ posiadają dodatki tlenków metali trójwartościowych o małym promieniu jonowym (Al, Ga). Zależność jest tutaj bardzo silna i już niewielkie dodatki ilościowe powodują znaczny wzrost prądu upływu. Warystor poddany działaniu ciśnienia zwiększa swój prąd upływu.

#### 1.1.3.2 Właściwości dielektryczne.

Przenikalność dielektryczna warystora jest dużo większa od przenikalności poszczególnych składników i wynosi 1000-2000. Rośnie ona liniowo wraz z grubością warystora.

Pojemność warystora rośnie ze wzrostem temperatury. Dla napięć wyższych od napięcia charakterystycznego w zakresie częstotliwości niższych od 10 kHz pojemność gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem napięcia. Badania własności dielektrycznych udowodniły, że na granicach ziaren ZnO występują bariery potencjału determinujące nieliniowe przewodnictwo elektryczne ceramiki. Wysokość napięcia charakterystycznego pojedynczej bariery waha się w granicach 1,73÷2,95V. Wysokość bariery potencjału na granicy ziarna tlenku cynku wynosi  $(0,5 \div 1,0)eV$ .

Koncentracja donorów w ziarnie ZnO ceramiki warystorowej wynosi  $6,3 \cdot 10^{22} m^{-3}$ , gdy w czystym ZnO wynosi  $2 \cdot 10^{23} m^{-3}$ .

#### 1.1.3.3 Inne własności.

W niskich temperaturach poniżej 273K występują w warystorach prądy polaryzujące o długim czasie zanikania. W tworzywie warystorowym znajdują się poziomy pułapkowe o energii aktywacji 0,24eV i 0,33eV. Minimalny czas potrzebny do zainicjowania nieliniowego przewodnictwa warystora (kiedy osiągnięte zostało już odpowiednie napięcie) nie przekracza  $5 \cdot 10^{-10}s$ .

Wyniki pomiarów bardzo zależą od parametrów impulsu prądowego, pojemności warystora oraz parametrów obwodu pomiarowego.

#### 1.1.4 Mechanizm przewodnictwa elektrycznego.

Bariery potencjału, które tworzą się na granicach ziaren ZnO odgrywają decydującą rolę w powstawaniu nieliniowego przewodnictwa warystora. Kształt oraz zależność temperaturowa

charakterystyki  $I = f(U)$  wskazują na występowanie trzech mechanizmów transportu nośników prądu, zależnie od wartości natężenia pola elektrycznego.

a) dla małego natężenia pola elektrycznego - termo emisja elektronów poprzez barierę, prąd w warystorze jest proporcjonalny do napięcia,

b) dla natężenia średniego - obniżenie bariery, przewodnictwo typu Schottky'ego

(elektrony pobudzone termicznie przechodzą ponad barierą obniżoną przez wytworzone pole elektryczne). Schottky zauważył, że gęstość prądu termo emisji zależy nie tylko od temperatury, ale i od natężenia pola elektrycznego,

c) dla natężenia dużego - mechanizm tunelowy przenikania elektronów poprzez barierę (emisja typu Fowler - Nordheima). Zjawisko tunelowania, polega na tym, że elektron może opuścić studnię potencjału mimo, że ma energię niższą od potrzebnej do przejścia nad jej krawędziami.

Wskutek tego zjawiska natężenie prądu warystora gwałtownie rośnie. Zmiana mechanizmu przewodzenia w zależności od przyłożonego napięcia a zwłaszcza zjawisko tunelowania jest zatem powodem nieliniowości przewodnictwa.

#### 1.1.5 Właściwości eksploatacyjne warystorów tlenkowych.

Charakterystyka  $I = f(U)$  warystora jest niezależna od polaryzacji napięcia przyłożonego do warystora. Występują w niej trzy zakresy zmian współczynnika nieliniowości  $a$  [ $J = k \cdot U^a$ ] :

- dla  $j < 10^{-4} A/cm^2$ ,  $a = 15 \div 20$  i silnie zależy od temperatury warystora,

- dla  $10^{-4} A/cm^2 < j < 10 A/cm^2$ ,  $a = 40 \div 60$  i nie zależy od temperatury,

- dla  $j > 10 A/cm^2$ , występuje wyraźne malenie  $a$  ze wzrostem gęstości prądu.

W związku z powyższym warystory wchodzące w skład ograniczników przepięć należy tak dobierać, aby gęstość prądu wyładowczego płynącego przez pojedynczy warystor nie przekraczała  $10 A/cm^2$ . Osiągamy wtedy najbardziej skuteczne ograniczenie przepięć. Drugim problemem przy doborze warystora jest znaczny wpływ temperatury na jego charakterystykę w zakresie małych prądów. Ponieważ ograniczniki z warystorami tlenkowymi pozostają w sposób ciągły pod wpływem napięcia roboczego, napięcie to wywołuje przepływ prądu upływu, który powoduje nagrzewanie się warystora do temperatury ustalonej w wyniku równowagi mocy wytwarzanej i oddawanej wskutek chłodzenia warystora. Za wysokie napięcie pracy ciągłej i zbyt duży prąd upływu może w wyniku wzrostu temperatury powodować takie obniżenie charakterystyki warystora, że prąd będzie nadal wzrastał, coraz silniej nagrzewając warystor i nadal obniżając jego charakterystykę. To dodatnie sprzężenie zwrotne może doprowadzić do termicznego zniszczenia warystora. Jest to tzw. statyczna utrata stabilności termicznej. Duży prąd przepływający przez warystor podczas ograniczania przepięcia powoduje dynamiczny przyrost temperatury. Wzrost temperatury powoduje wzrost

prądu upływu.

Zjawisko to nie powinno jednak spowodować wcześniej opisanej eskalacji temperatury wywołanej niestabilnością dynamiczną. Warunkiem stabilności dynamicznej jest osiągnięcie po przepływie prądu wyładowczego przez warystor temperatury dynamicznej nie przekraczającej wartości krytycznej  $v_k$ , przy której szybciej wzrastająca moc wytwarzana  $P$  staje się równa mocy traconej  $Q$ .

W praktyce, aby ustrzec się ww. niebezpieczeństw przyjmuje się gęstość prądu upływu na poziomie  $10^{-6} A/cm^2$ . Uzyskuje się to przez przyjęcie długotrwałego napięcia pracy na poziomie

$(0,8-0,9) \cdot U_{1mA}$ . Przy dużych prądach wyładowczych korzystne jest stosowanie warystorów w kształcie pierścienia kołowego o przekroju prostokątnym, gdyż można w nich uzyskać dużą jednorodność struktury. Jednorodność ta jest niezwykle ważna, gdyż zapewnia równomierny rozkład prądów wyładowczych, a co za tym idzie i energii wydzielanej wewnątrz warystora.

Podsumowując można stwierdzić, że do podstawowych własności eksploatacyjnych warystorów tlenkowych należą :

- a) duży współczynnik nieliniowości,
- b) możliwość budowy niwelatorów przepięć,
- c) wysoka energochłonność,
- d) prostota budowy i niski koszt produkcji,
- e) mały ciężar i gabaryty.