

А. И. АНДРИЕВСКИЙ, Н. А. ДЕРЕБЕРЯ и А. В. САНДУЛОВА

К ВОПРОСУ О ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ МЕДНОЗАКИСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

(Влияние температуры и времени окисления)

Характерной особенностью полупроводникового выпрямителя любого типа является старение, которое происходит как во время работы, так и при его хранении (естественное старение) и обуславливает стабильность электрических параметров по времени.

Изменение электрических характеристик меднозакисных выпрямителей приводит к ухудшению статистического коэффициента выпрямления, коэффициента полезного действия и других показателей.

Основные необратимые изменения электрических характеристик меднозакисных выпрямителей происходят в основном за счет тех причин, которые определяются самим принципом действия выпрямителя.

Причины старения, связанные с выполнением верхнего электрода и методом сборки, оказывают меньшее влияние на изменение выпрямительных свойств меднозакисных выпрямителей и могут быть устранены.

Известно, что прямое сопротивление меднозакисных выпрямителей в случае искусственного теплового старения, естественного старения или старения под действием тока (постоянного или переменного) со временем всегда возрастает. Обратное сопротивление, как показали наши исследования, ведет себя по-разному в зависимости от структуры и способа старения выпрямителей.

Детальный анализ немногочисленных работ [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], посвященных процессу старения меднозакисных выпрямителей, говорит о том, что это явление изучено еще недостаточно. Во-первых, до настоящего времени все еще не выяснены основные причины искусственного теплового старения и старения меднозакисных выпрямителей под действием тока. Во-вторых, экспериментальные данные различных исследователей по старению выпрямителей противоречивы, так как процесс старения меднозакисных выпрямителей не ставился в зависимости от технологии их изготовления. В-третьих, процесс старения выпрямителей не связан с их структурными особенностями, которые сильно влияют на изменение электрических характеристик со временем. В-четвертых, сейчас процесс старения меднозакисных выпрямителей еще не имеет связи с теоретическими представлениями о строении и свойствах полупроводников.

Мы провели систематическое и тщательное исследование как искусственного теплового старения, которое всегда используется с целью стабилизации характеристик меднозакисных выпрямителей, так и старения под действием постоянного (в прямом и обратном направлениях) и переменного тока.

При исследовании мы пришли к выводу, что ухудшение электрических характеристик меднозакисных выпрямителей в процессе старения обусловлено структурой выпрямителей [1, 2]. Такой подход к изучению процесса старения дал нам возможность выяснить интересные особенности изменения электрических характеристик меднозакисных выпрямителей, определить оптимальные условия технологического процесса при их изготовлении и объяснить причины, которые вызывают изменения выпрямительных свойств выпрямителей в процессе старения.

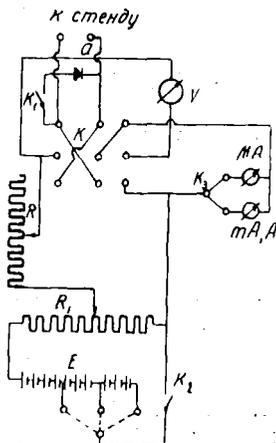


Рис. 1. Схема для снятия вольтамперных характеристик меднозакисных элементов.

В настоящей статье мы приводим данные, полученные на меднозакисных выпрямителях, изготовленных при разных температурах и времени окисления. Старение выпрямителей происходило под действием температуры. Образцы для исследования готовились печным методом в основном из меди М-0 с количеством примесей не более 0,05% партиями по 20—50 штук в каждой при одинаковых условиях.

Тепловое старение меднозакисных выпрямителей проходило в термостатах при 60° и 80°С в течение разного времени. Вольтамперные характеристики снимались по схеме 1. Условия измерения для всех образцов относительно давления, окружающей температуры и влажности были одинаковы.

Для исследования была выбрана температура окисления 900—1060°С и время окисления в границах от нескольких десятков секунд до 60 минут.

Исследования показали, что меднозакисные выпрямители, окисленные при температурах выше 1020° и ниже 1000°С с отжигом, если время окисления не превышает 12 мин., до и после теплового старения при 60° или 80°С имели худшие электрические характеристики, чем те образцы, которые окислялись в границах 1000—1020°С. Это подтверждается данными таблицы 1 для образцов, которые окислялись на протяжении 6 мин., отжигались при 520°С 4 мин. и старели при 80°С.

Таблица 1

Значения R_{np} и $R_{обр}$ взяты при $V=3$ в

Сопротивление (в Ом)	Температура окисления в °С								
	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060
До старения									
R_{np}	18	16	14	15	14	13	15	28	42
$R_{обр}$	4700	5556	5800	6300	7200	9200	11000	11800	10000
Козф. выпрям.	261	347	414	420	514	707	733	421	240
Через 90 суток									
R_{np}	197	160	143	138	140	100	121	298	369
$R_{обр}$	8333	12500	16667	18000	19000	28750	32333	33333	35000
Козф. выпрям.	42	74	117	130	135	288	217	112	95

Из таблицы 1 видно, что после теплового старения образцы, окисленные в границах 1000—1020°C, имеют сравнительно меньшее прямое и достаточно большое обратное сопротивление, чем образцы, окисленные при других температурах. Подобные результаты нами были получены на отожженных образцах со временем окисления 2, 4, 9, 12, 15, 18, 30 и 60 мин. Необходимо отметить, что образцы, окисленные в течение 30—60 мин. после старения, уменьшили обратное сопротивление на некоторую величину, а образцы, окисленные на протяжении 9—30 мин., в зависимости от отжига увеличивают, уменьшают или практически не изменяют сопротивление в обратном направлении.

Исследование образцов, окисленных в течение 4, 6, 9 и 12 мин. соответственно при температурах 1030—1040°, 1000—1020°, 970—990° и 920—950°C без отжига, показало, что они до и после теплового старения характеризуются лучшими электрическими параметрами, чем все другие, изготовленные при других соотношениях температуры и времени окисления. Сравнение этих образцов между собой показало, что они имеют приблизительно одинаковую толщину (слой Cu_2O) и структуру (количество зерен на единицу площади).

Однако электрические параметры выпрямителей ухудшались от образцов 4/0 (1030—1040°C)¹ к образцам 12/0 (920—950°C).

Это объясняется тем, что при более низких температурах окисления в слое окиси меди меднозакисного выпрямителя будет больше включений окиси меди, которая (если ее больше, чем это необходимо) плохо влияет на электрические свойства выпрямителей.

Сказанное выше подтверждается данными таблицы 2 (старение производилось при 80°C).

$R_{пр}$ и $R_{обр}$ взять при $V = 3$ в

Таблица 2

Сопротивление (в ом)	Образцы							
	4/0 (1030 — — 1040°)		6/0 (1000 — — 1020°)		9/0 (970 — — 991°)		12/0 (920 — — 950°)	
	До старения	Через 45 сут.	До старения	Через 45 сут.	До старения	Через 45 сут.	До старения	Через 45 сут.
$R_{пр}$	23,5	83	45	203	88	284	128	385
$R_{обр}$	5102	15500	8250	33333	13384	22436	15874	20000
Коэф. выпрям.	217	187	185	164	151	179	125	27

Типичный ход прямого и обратного сопротивлений образцов 6/0 (1000—1020°C) и 12/0 (950—1040°C) показан соответственно на рис. 2 и 3.

Уже через 10 суток прямое сопротивление образцов 6/0 и 12/0 практически не изменилось.

Обратное сопротивление неотожженных образцов, время окисления которых не превышает 6—7 мин., несколько дольше изменяется, чем, например, обратное сопротивление образцов, окисленных в течение 9—12

¹ В выражениях типа 4/0 (1030—1040°), которые здесь употребляются: в числителе — время окисления; в знаменателе — время отжига; в скобках — температура окисления в °C.

мин. и дальше. Однако во всех случаях обратное сопротивление через некоторое время стремится к предельному постоянному значению.

Наши экспериментальные данные говорят о том, что образцы, окисленные одно и то же время при более низких температурах, прямое и обратное сопротивления изменяют дольше, чем те, которые были окислены при более высоких температурах.

Кроме того, чем выше температура и больше время окисления, тем больше прямое и обратное сопротивления образцов (см., например, таблицу 3 для образцов 6/0, которые старели при 80°C).

Затем было проведено исследование поведения образцов, окисленных при температуре 1000—1020°C различное время, часть из которых обжигалась при 520°C в течение 4 мин. Типовая зависимость прямого и обратного сопротивлений от времени окисления неотожженных образцов, которые старели 100 суток при 60°C, показана на рис. 4 (кривая 1 — до старения, кривая 2 — после старения).

Рис. 2. Зависимость прямого и обратного сопротивлений меднозакисных элементов серии 6/0 от времени старения при температуре 80°C.

Наименьшее сопротивление в прямом направлении до и после старения имели образцы, окисленные в границах 4—12 мин.

Таблица 3

$R_{пр}$ и $R_{обр}$ взяты при $V = 3$ в

Сопротивление (в Ом)	Температура окисления в °C					
	1000		1020		1040	
	До старения	Через 52 сут.	До старения	Через 52 сут.	До старения	Через 52 сут.
$R_{пр}$	17	80	45	204	70	310
$R_{обр}$	7570	32260	8250	33333	9500	35500

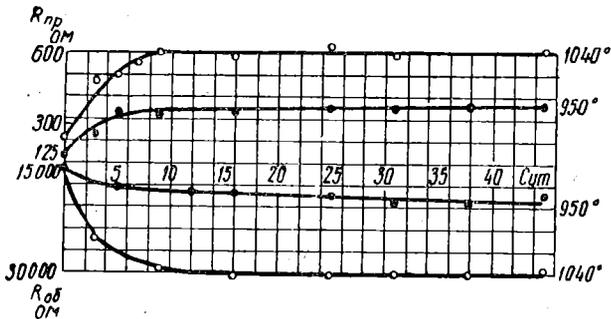


Рис. 3. Зависимость прямого и обратного сопротивлений меднозакисных элементов серии 12/0 от времени старения при температуре 60°C.

В обратном направлении до старения (кривая 1) сопротивление образцов возрастает от образцов с меньшим временем окисления к большему и, начиная приблизительно с 15—20 мин., сопротивление образцов практически одинаково.

После теплового старения (кривая 2) образцы, окисленные в границах 4—20 мин., сравнительно резко увеличили обратное сопротивление.

Однако, как видно из рис. 4, образцы, окисленные в первые 4—12 мин. после старения, обладают лучшими выпрямительными качествами; они всегда имеют сравнительно небольшое прямое сопротивление (50—200 Ом) и достаточно большое обратное сопротивление (20000—40000 Ом). Толщина слоя закиси меди таких образцов не превышает 0,05—0,08 мм.

Образцы, окисленные при одной и той же температуре (1000—1020°C) в различное время и отожженные при 520°C в течение 4 мин., ведут себя несколько иначе (рис. 5). Прямое сопротивление, как в случае неотожженных образцов, возрастает с удлинением времени окисления как до, так и после старения (рис. 5). После старения наименьшее прямое сопротивление соответствует образцам, окисленным в течение 4—12 мин.

Обратное сопротивление после старения сначала возрастает до образцов, окисленных в интервале 9—18 мин., затем резко уменьшается.

После старения обратное сопротивление образцов, окисленных в течение 6—7 мин. и отожженных при разных температурах в интервале 400—650°C, всегда увеличивается (рис. 5). После старения лучшие выпрямительные свойства относитель-

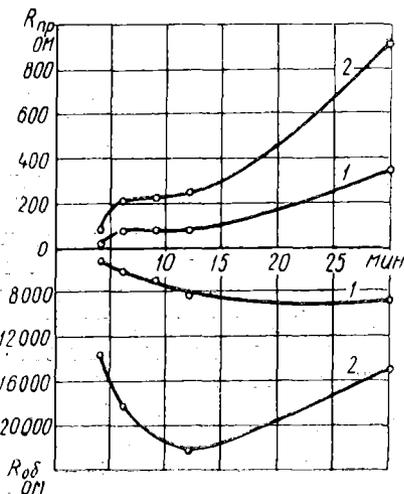


Рис. 4. Зависимость прямого и обратного сопротивлений меднозакисных элементов от времени окисления, старившихся при 60°C в течение 100 суток.

Кривые 1 — до старения, кривые 2 — после старения.

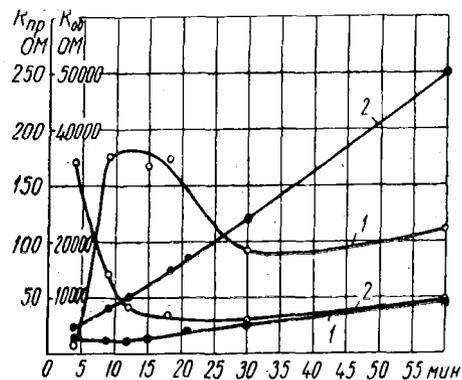


Рис. 5. Зависимость прямого и обратного сопротивлений меднозакисных элементов от времени отжига.

Кривая 1 — до старения, кривая 2 — после старения; черные точки — прямое сопротивление; белые точки — обратное сопротивление

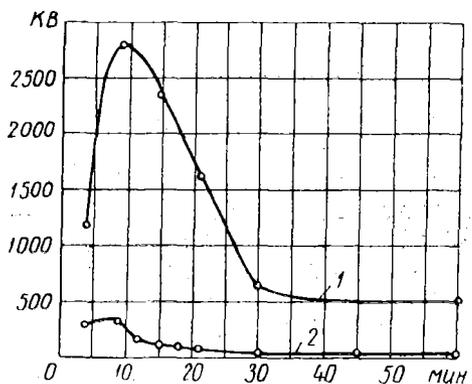


Рис. 6. Зависимость коэффициента выпрямления меднозакисных элементов от времени отжига до и после теплового старения.

1 — до старения; 2 — после старения.

но выпрямления имеют образцы, окисленные в течение 4—12 мин. (рис. 6).

Изменение электрических свойств меднозакисленных элементов в процессе старения может объясняться их структурой (количеством и размером монокристаллов на единице площади), градиентом концентрации кислорода и меди по сечению закиси меди, а также количеством нарушений, которые образовались в результате отклонения от стехиометрии, отклонения от идеальности в решетке и чужеродных примесей, влияющих на электропроводность.

Чем выше температура окисления в случае одинаковых условий при изготовлении меднозакисленных выпрямителей, тем толще и крупнокристалличнее образуется слой закиси меди с менее резким градиентом концентрации кислорода и меди по сечению и меньшим числом нарушений и включений окиси меди. В результате искусственного теплового старения выпрямитель стремится к более равновесному состоянию. При этом уменьшается общее количество нарушений и градиент концентрации кислорода и меди (запорный слой становится более широким и близким к стехиометрии) по сечению закиси меди.

Кроме того, возможно образование дополнительных включений окиси меди в слое закиси меди.

Подобную картину получаем в том случае, когда выпрямители окисляются при одной и той же температуре различное время, с тем отличием, что увеличение времени окисления меньше влияет на скорость диффузии кислорода и меди в слое закиси меди, чем соответствующее повышение температуры.

При этом, чем ниже температура, тем меньше оказывает влияние время окисления на рост слоя и размеров зерен закиси меди.

Вышеописанные экспериментальные данные дают основание сделать следующие выводы:

1. Электрические характеристики меднозакисных выпрямителей в процессе старения находятся в большой зависимости от структуры слоя закиси меди, которую можно изменять, варьируя температуру и время окисления.

2. Чтобы получить выпрямители с одинаковой толщиной и структурой слоя закиси меди с лучшими электрическими параметрами относительно выпрямления, необходимо исходить из условия — чем выше температура, тем меньше время окисления, необходимое для получения меднозакисных элементов.

Наши экспериментальные данные показывают: если окисление меднозакисных элементов проводить в течение 4, 6, 9 и 12 мин., то температура должна быть соответственно 1030—1040°, 1000—1020°, 970—990° и 920—950°C.

3. Лучшие выпрямительные характеристики свойственны отожженным образцам, которые окислились при температуре 1000—1020°C в течение 4—12 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский А. И. Исследование особенностей поликристаллического слоя меднозакисных элементов и разработка нового метода их изготовления. Докторская диссертация, Москва—Львов, 1953.

2. Андреевский А. И., Сандулова А. В., Резниченко Л. И. К вопросу старения и стабилизации меднозакисных выпрямителей. Научные записки ЛПИ, сер. физ., вып. XXI, 1954.

3. Шаравский П. В. Старение меднозакисных выпрямителей, ЖТФ, т. VII, вып. II, 1937.

4. Элькин Ю. М. и Ланюк Е. Е. Исследование поведения меднозакисных выпрямителей в режиме искусственного старения. Отчет центральной научно-исследовательской лаборатории МЭС СССР, 1949.
 5. Вом Н. Поведение меднозакисных выпрямителей в эксплуатации, ETZ № 44, 1932, стр. 1052.
 6. Douçot H. R. Явление старения в сухих меднозакисных выпрямителях, Gen. Electr., Rev. № 55, Nov., 1946, стр. 448.
 7. Hamman C. E. а. Harty E. A. Основные характеристики и применение меднозакисного выпрямителя, Gen. Electr., Rev. V 36, № 8, 1933, стр. 342.
 8. Harty E. A. Старение купроксных выпрямителей, Gen. Electr., Rev. № 5, 1936, стр. 224.
 9. Maier K. Сухие выпрямители (теория, изготовление и использование), Мюнхен—Берлин, 1938.
-