

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕДНОЗАКИСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ВРЕМЯ СТАРЕНИЯ

Вторым этапом, принятым в настоящее время при изготовлении меднозакисных выпрямительных элементов, является отжиг, состоящий в том, что образцы из высокотемпературной окислительной печи переводят на некоторое время в печь отжига с температурой 400—650°C. Известно, что в процессе отжига меднозакисные элементы насыщаются избыточным кислородом. Это способствует заметному уменьшению сопротивления в прямом направлении, помогает образованию более резкого градиента концентрации кислорода и меди по сечению слоя закиси меди и, тем самым, улучшает параметры меднозакисных элементов относительно выпрямления [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

С целью выяснения влияния температуры и времени отжига на характер изменения электрических параметров меднозакисных элементов в процессе искусственного теплового старения исследовалось поведение большого количества образцов, которые после печи окисления (1000—1020°C) отжигались при температуре 400—650°C в течение различного времени.

На рис. 1 представлена типичная зависимость прямого и обратного сопротивления для образцов серий 12/4 и 12/12 от температуры отжига¹, старившихся в термостате при 60°C в течение 42 суток (кривая 1 — до старения; 2 — после старения). Прямое сопротивление образцов этих серий до и после старения с повышением температуры отжига уменьшается. Обратное сопротивление также уменьшается, что характерно для всех образцов, время отжига которых сравнительно велико (12/14, 12/18, 12/12, 9/4, 9/9 и т. д.). Наблюдается резкое уменьшение обратного сопротивления у образцов, отожженных в интервале температур 400—500°C. Лучшие коэффициенты выпрямления имеют образцы, отжигавшиеся при

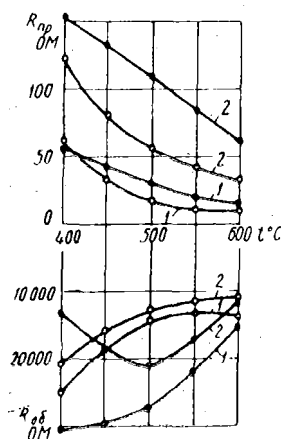


Рис. 1. Зависимость прямого и обратного сопротивлений для образцов серий 12/4 (белые точки) и 12/12 (черные точки) от температуры отжига, старившихся при 60°C в течение 42 суток.

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

¹ В выражении типа 12/4 и 12/12 числитель представляет собой время окисления; знаменатель — время отжига в минутах.

температуре 500—600°C (рис. 2; кривая 1 — до старения, кривая 2 — после старения). После старения кривые зависимости коэффициента выпрямления от приложенного напряжения всегда уменьшают свой наклон, стремясь к предельному значению (рис. 2). При этом меднозакисные элементы, отжигавшиеся, например, при 500, 510, 520°C, после старения имеют одинаковые характеристики относительно выпрямления.

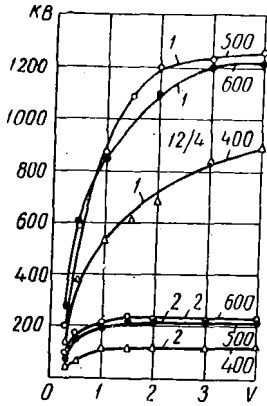


Рис. 2. Зависимость коэффициентов выпрямления меднозакисных элементов серии 12/4 от приложенного напряжения до старения (кривые 1) и через 42 суток (кривые 2).

Затем исследовалось поведение образцов, отжигавшихся в течение 2—4 мин. и окисленных в течение 2, 4, 6, 9 и 12 мин., полученные результаты качественно совпадают и могут быть представлены характерными кривыми (рис. 3 и 4 — для образцов со временем окисления 9 мин.; образцы старились при 80°C).

Образцы этих серий имеют ту особенность, что в процессе старения увеличивают сопротивление в обратном направлении, если их отжиг происходил при температуре 525—650°C.

Детальный анализ полученных результатов дает возможность утверждать, что лучшие выпрямительные свойства имеют образцы, которые отжигались в интервале температур 500—600°C.

Как показало экспериментальное исследование, на изменение электрических характеристик меднозакисных выпрямительных элементов в процессе искусственного теплового старения исключительное влияние оказывает время отжига. До теплового старения образцы, окисленные более длительное время, всегда имеют большее прямое сопротивление.

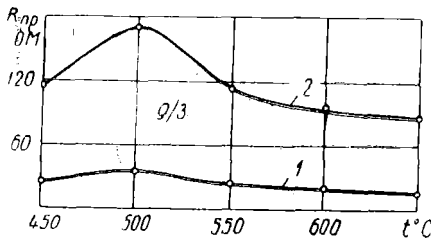


Рис. 3. Зависимость прямого сопротивления образцов серии 9/3 от температуры отжига, окислявшихся при 1020°C и старившихся при 80°C.

1 — до старения; 2 — через 1400 часов.

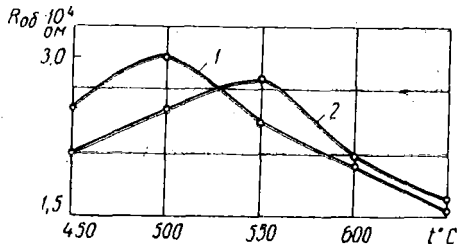


Рис. 4. Зависимость обратного сопротивления меднозакисных элементов серии 9/3 от температуры отжига, окислявшихся при 1020°C и старившихся при 80°C.

1 — до старения; 2 — через 1400 часов.

После старения наблюдается следующая особенность: чем больше время отжига, тем ближе прямые сопротивления образцов, окисленных в течение различного времени. Сказанное выше подтверждается данными таблицы 1.

Типичный ход прямого сопротивления меднозакисных элементов в зависимости от времени отжига до и после теплового старения представлен на рис. 5.

Таблица 1

 $R_{пр}$ взято при $V = 3$ в

Время отчисления в мин.	До старения					Через 95 суток				
	Время отжига в мин.									
	3	6	9	30	60	3	6	9	30	60
9	7,7	4,6	4,3	3,0	2,0	133	118	112	83	63
12	14,0	9,2	7,4	5,4	4,2	213	158	125	87	70

Начиная с отжига, равного приблизительно 30 мин., после теплового старения прямое сопротивление меднозакисных элементов практически не зависит от времени отжига (рис. 5). Особенно интересно в процессе старения изменяется в зависимости от времени отжига обратное сопротивление меднозакисных элементов.

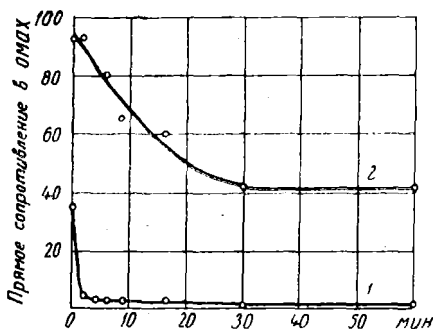


Рис. 5. Ход прямого сопротивления меднозакисных элементов в зависимости от времени отжига до и после старения. Температура окисления 1020°C , температура отжига 600°C , время окисления 9 мин., температура старения 80°C . 1 — после изготовления; 2 — через 2280 часов.

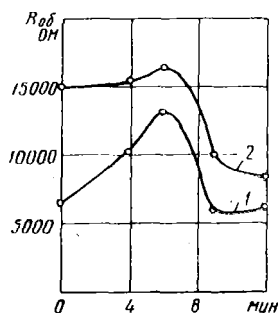


Рис. 6. Кривые зависимости обратного сопротивления меднозакисных элементов от времени отжига до и после старения. Температура окисления 1020°C , время окисления 6 мин., температура старения 80°C . 1 — до старения; 2 — через 1560 часов.

Установлено, что все образцы без исключения, окисленные в течение 6—7 мин. при любом времени отжига, увеличивают в той или иной мере обратное сопротивление (рис. 6 для образцов со временем окисления 6 мин., старившихся при 80°C).

Промежуточные образцы всегда до старения имеют самое большое обратное сопротивление и максимальный коэффициент выправления. Однако в процессе старения их обратное сопротивление резко уменьшается и ухудшаются выпрямительные свойства. Та же картина наблюдается и в том случае, когда время отжига составляет $1/3$ времени окисления, или намного больше этого времени (например, рис. 7).

Обратное сопротивление образцов, время окисления которых очень велико (25, 30, 60 мин. и больше) при любом времени отжига за исклю-

чением небольшого, всегда уменьшается в процессе теплового старения (рис. 8 для образцов, время окисления которых составляет 30 мин.).

При соответствующем соотношении времени окисления и времени отжига сопротивление некоторых образцов в обратном направлении сна-

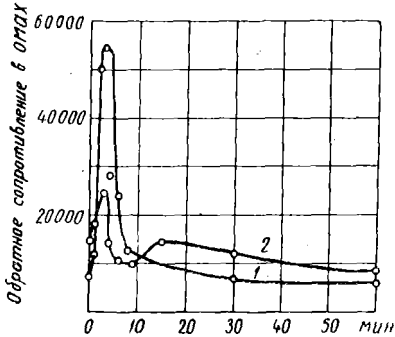


Рис. 7. Зависимость обратного сопротивления меднозакисных элементов от времени отжига до и после старения. Температура окисления 1020°C , время окисления 9 мин., температура старения 80°C .

1 — после изготовления; 2 — через 2280 часов.

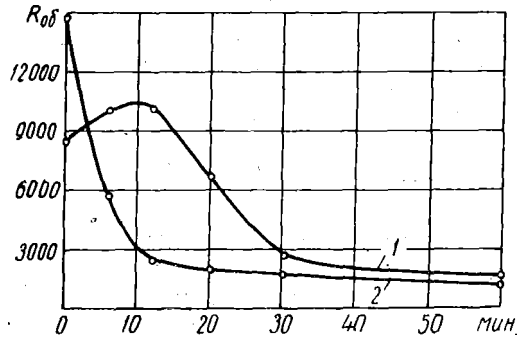


Рис. 8. Зависимость обратного сопротивления меднозакисных элементов от времени отжига. Температура окисления 1020°C , время окисления 30 мин., температура старения 80°C .

1 — до старения; 2 — через 1560 часов.

чала несколько уменьшается, затем, при более продолжительном старении, увеличивается (рис. 9). Если время отжига образцов очень велико по сравнению со временем окисления, обратное сопротивление таких образцов практически не изменяется.

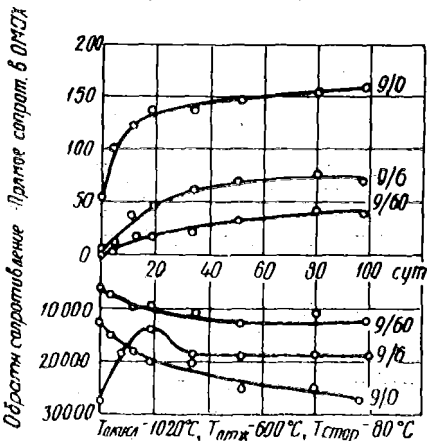


Рис. 9. Зависимость прямого и обратного сопротивлений меднозакисных элементов серии 9/0, 9/6 и 9/60 от времени старения при 80°C . Температура окисления — 1020°C , температура отжига 600°C , температура старения 80°C .

ное, становятся близкими по величине. Следует отметить, что после теплового старения образцы, отжигавшиеся сравнительно долго, имеют меньшее прямое и обратное сопротивление, чем образцы, отожженные в течение меньшего времени (например, таблица 2).

Таким образом, изменяя время отжига и время окисления, можно получать меднозакисные элементы, обратное сопротивление которых во время старения изменяется по-разному; увеличивается, уменьшается, практически не изменяется, в первые несколько суток несколько уменьшается, а при дальнейшем старении снова возрастает.

Типичный ход коэффициента выпрямления меднозакисных элементов в зависимости от приложенного напряжения показан на рис. 10 (кривая 1 — до старения, кривая 2 — после старения).

Как видно из рис. 10, после старения коэффициенты выпрямления образцов, время отжига которых раз-

Таблица 2

 R_{np} и $R_{обр}$ взяты при $V = 0,5$ в

Образец	До старения			Через 95 суток		
	R_{np} ом	$R_{обр}$ ом	К. В.	R_{np} ом	$R_{обр}$ ом	К. В.
12/6	18,2	25620	1353	233	33333	143
12/30	8,7	8333	959	125	14300	114

Полученные результаты говорят о том, что отжиг меднозакисных элементов в интервале температур 400—650°C в течение различного времени способствует значительному уменьшению их прямого сопротивления и лучшей формовке запорного слоя, если время отжига не превышает времени, необходимого для образования наиболее резкого градиента концентрации избыточного кислорода по сечению слоя закиси меди.

При печном изготовлении меднозакисных элементов процесс отжига в начальный момент происходит таким образом, что поток тепла направлен от середины образца навстречу диффундирующему кислороду в слой закиси меди. Затем образец охлаждается до температуры печи отжига; при этом потоки тепла и кислорода совпадают и направлены внутрь образца, что способствует более глубокому проникновению кислорода в слой закиси меди, выравниванию градиента концентрации избыточного кислорода и ухудшению запорного слоя [10]. Результаты испытаний большого количества образцов, подтверждающие выше описанный механизм, представлены в таблице 3 (время окисления образцов 20 мин., температура окисления 1020°C, температура отжига 600°C).

Лучший запирающий слой неотожженных меднозакисных элементов, как следует из экспериментальных данных, образуется в течение того времени, которое необходимо для их охлаждения от температуры окисления до температуры закалочной среды.

В результате неотожженные образцы в процессе теплового старения меньше изменяют свои электрические характеристики и более стабильны в работе, чем образцы, отожженные в течение более длительного времени.

Учитывая тот факт, что концентрация кислорода в печах окисления и отжига не влияет на величину прямого и обратного сопротивления меднозакисных элементов [7], нужно полагать, что на получение образцов тех или иных параметров относительно выпрямления влияет отжиг.

При отжиге происходит значительное уменьшение прямого сопротивления и формовка запорного слоя меднозакисного выпрямителя. По-видимому, значительное уменьшение прямого сопротивления и формовка

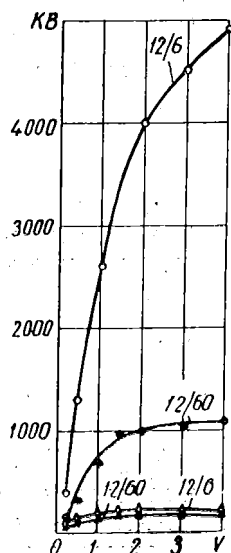


Рис. 10. Зависимость коэффициента выпрямления меднозакисных элементов серии 12/6 и 12/60 от приложенного напряжения, окисленных при 1020°C и старившихся при 80°C в течение 95 суток.

Таблица 3

 $R_{пр}$ и $R_{обр}$ взяты при $V=1в$

Образец	До старения			Через 10 суток			Через 20 суток		
	$R_{пр}$ Ом	$R_{обр}$ Ом	К. В.	$R_{пр}$ Ом	$R_{обр}$ Ом	К. В.	$R_{пр}$ Ом	$R_{обр}$ Ом	К. В.
Не отожженный	107	3333	31	230	6880	30	330	10050	30
Отожженный в течение времени, приблизительно равном времени охлаждения от температуры окисления до температуры отжига	96	13044	137	215	20000	116	230	27000	110
Отожженный в течение 4 мин.	7	11111,0	1588	89	9700	107	107	7500	70

запорного слоя происходит не за счет избыточного кислорода, полученного извне во время отжига, а в результате перераспределения кислорода, диффундировавшего в слой закиси меди при окислении. Надо полагать, что неотожженные образцы имеют больше избыточного кислорода, чем отожженные, хотя их сопротивление выше. Возможно, что неотожженным меднозакисным элементам (слою Cu_2O) свойственны большие внутренние напряжения и меньшее число нарушений и включений CuO , чем отожженным. В процессе отжига напряжения снимаются, увеличивается число нарушений и включений CuO , вследствие чего сопротивление образцов понижается.

Обратное сопротивление меднозакисных элементов при эффективном времени отжига, которое соответствует данному времени окисления, всегда больше, чем у остальных образцов (например, для образцов со временем окисления 9 и 12 мин. оно соответственно равно 1,5 и 2,5 мин.). В процессе старения их обратное сопротивление резко уменьшается в результате нарушения запорного слоя диффундирующими через него в противоположных направлениях атомов кислорода и меди. Затем, когда количество диффундирующих атомов кислорода и меди уменьшается, запорный слой образцов либо снова расширяется, либо остается практически неизменным.

ВЫВОДЫ

1. Учитывая изменения электрических характеристик при последующем искусственном тепловом старении, меднозакисные элементы следует отжигать при температуре 500—600°C.

2. Время отжига оказывает существенное влияние на изменение электрических параметров меднозакисных выпрямительных элементов в процессе старения. Прямое сопротивление всех без исключения образцов при тепловом старении в той или иной мере возрастает. Обратное сопротивление образцов в зависимости от времени отжига может увели-

чиваться, уменьшаться, практически не изменяться и, наконец, может вначале старения несколько уменьшиться, затем — на некоторую величину увеличиться.

3. Незначительные отклонения в температуре и времени отжига, которые приводят к различным начальным значениям прямого и обратного сопротивлений образцов, в процессе теплового старения сглаживаются, в результате чего параметры меднозакисных элементов становятся практически одинаковыми.

4. Формовка лучшего запорного слоя неотожженных меднозакисных элементов происходит в процессе охлаждения их от температуры окисления до температуры закалочной среды. Запорный слой отожженных образцов образуется лучше в тех случаях, когда время отжига равно приблизительно времени их охлаждения от температуры окисления до температуры печи отжига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский А. Н., Карандеев К. Б., Митин Н. А. Влияние термического процесса на полярную проводимость купроксных выпрямителей измерительного типа, Научные записки Львовского политехнического института, т. 5, 1949.
2. Букреев Н. Б. Применение химически инертной атмосферы при обжиге меднозакисных выпрямителей, ЖТФ, т. X, вып. 12, 1940, стр. 1056.
3. Грондаль Л. Меднозакисные выпрямители и фотоэлементы, УФН, т. XIV, вып. 3, 1934, стр. 253.
4. Рейне Б. Г. Исследование технологического процесса изготовления меднозакисных элементов телефонного типа, Изв. АН СССР, сер. физ. № 5—6, 1938, стр. 661.
5. Сысоев А. Н. Физико-химическое исследование твердых выпрямителей, Український хімічний журн., т. X, кн. 2, 1935, стр. 193.
6. Тецнер С. Полупроводники (теория и применение), изд. «Советское радио», 1952.
7. Тучкевич В. М. Запирающий слой меднозакисного выпрямителя, Кандид. диссертация, Ленинград, 1939.
8. Хениш Г. Полупроводниковые выпрямители, ИЛ, 1951.
9. Шаравский П. В. Меднозакисные выпрямители, Изв. АН СССР, сер. физ. № 5—6, 1938, стр. 651.
10. Андреевский А. И. Исследование особенностей поликристаллического слоя меднозакисных элементов и разработка нового метода их изготовления. Докторская диссертация, Москва—Львов, 1953.