

一种新型记忆元件和定时装置

孟令崑 王少臣

(哈尔滨电子敏感技术研究所)

本文介绍了一种新型的电位记忆元件^[1,2],其结构为阴极/固体电解质/阳极/固体电解质/参比电极。研究了该元件的特性。用该元件研制的定时装置,其性能完全满足了恶劣环境条件下的应用。

一、基本原理

电位记忆元件是用快离子导体作电解质,用离子电子混合导体作电极的电化学浓差电池。其结构为阳极/电解质/阴极,其开路电压 E 可用下式表示:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1)$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, n 为荷电离子的电价, a_1 和 a_2 分别为阳极和阴极中相应于荷电离子的元素的活度。当元素的活度 a 很小时,可用其浓度 C 代替,则(1)式变为

$$E = A \ln \frac{C_2}{C_1}, \quad (2)$$

式中 $A = RT/nF$, C_1 和 C_2 分别为阳极和阴极中相应于荷电离子的元素的浓度。如果 C_1 和 C_2 相差 ΔC 很小,即

$$C_2 = C_1 + \Delta C, \quad (3)$$

不难证明

$$E \approx A\Delta C, \quad (4)$$

而 ΔC 又与通过该电池的电量 Q 成正比,且

$$Q = It, \quad (5)$$

式中 I 为对电池充放电电流, t 为对电池充放电时间。可以看出,当用恒电流充放电时,上述电池的电压 E 就和充放电时间 t 成正比。

利用元件的上述特性可以制作定时器。若在任意时刻停止充放电,由于固体电解质的电子电导极小,无自放电,所以电池的电压就不随

时间变化,即记住了这个电压值,这就是该元件的记忆特性,因而又把这种电池叫做电位记忆元件。

图1为电位记忆元件的理想特性曲线。起始状态下, E 为零。开始充电时, E 随着时间(电量)近乎线性增加(ab 段)。停止充电时, E 保持恒定(bc 段)。放电时, E 随着时间降低,一直降到零电位(cd 段)。

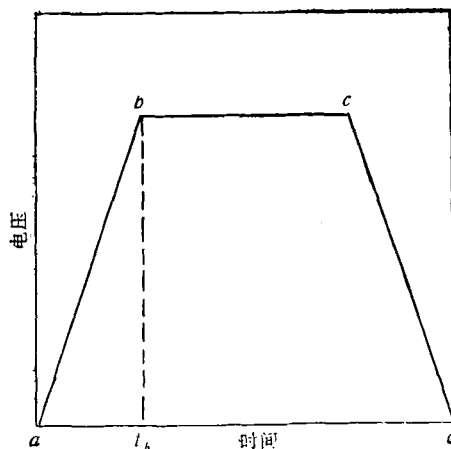


图1 记忆元件的特性

我们用快离子导体 $\text{Ag}_6\text{I}_2\text{WO}_4$ ^[3,4]作电解质,用混合导体 $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.925}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)_{0.075}$ ^[1]作电极,研制成功DJ型电位记忆元件,并用该元件研制成功DZ型定时装置。

二、元件的特性

为了研究DJ型电位记忆元件的特性,我们

做了大量的测试,其中包括充放电特性、一致性特性、温度特性以及实用性能的测试。

在室内常压下元件的充放电特性如图 2 所示。用不同电流充电时的容量误差以及充放电电量误差分别小于 0.6% 和 0.7%。

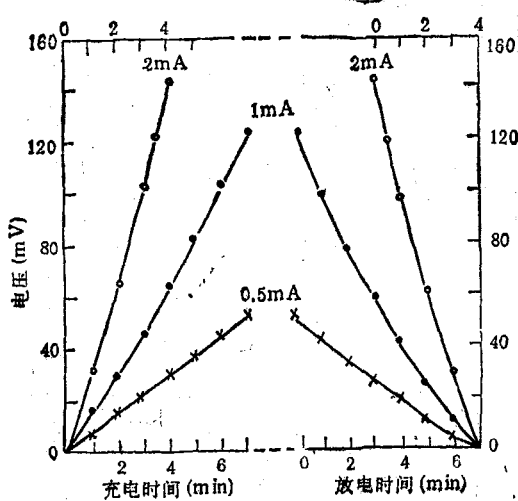


图 2 DJ 元件的充放电特性

在不同的温度下,用 $0.1\mu\text{A}$ 或更小的微弱电流对 DJ 型电位记忆元件充电,结果如图 3 所示。

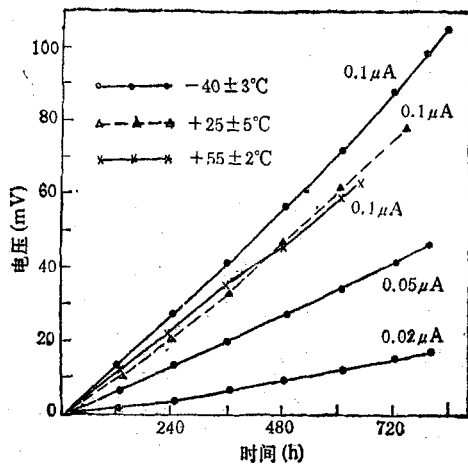


图 3 不同温度下用微弱电流对 DJ 元件充电的特性

在自然低温条件下,用 $0.1\mu\text{A}$ 的微弱电流对 DJ 元件长时间充电,其充电特性如图 4 所示。

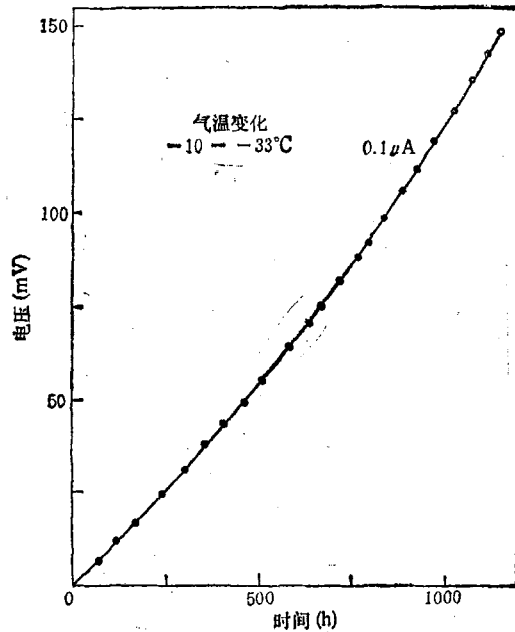


图 4 自然低温下 DJ 元件的微电流充电特性

三、电位记忆元件在定时器中的应用

应用电位记忆元件研制的 DZ 型定时装置原理图如图 5 所示。图中把电压比较器同相输入端电压作为比较门限电压,且与反相输入端的信号电压有如下关系:

$$V_- = V_{BA} + V_{R_3} + V_{R_4} \quad (6)$$

$$V_+ = V_{R_5} \quad (7)$$

式中 V_- 、 V_+ 分别为反相输入端和同相输入端的电压, V_{BA} 为电位记忆元件的输出电压, V_{R_3} 、 V_{R_4} 分别为 R_3 和 R_4 上的电压降。

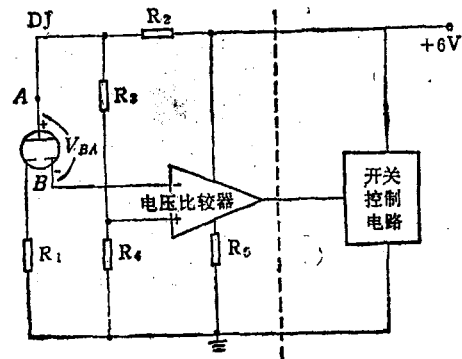


图 5 DZ 型定时装置的电路原理图

电压比较器的翻转条件为

$$V_- \leq V_+ \quad (8)$$

由(6),(7)式看出,(8)式成立的条件为

$$V_{BA} + V_{R_3} \leq 0 \quad (9)$$

(9)说明,只有电位记忆元件的输出电压 V_{BA} 为负极性电压,且大小大于或等于 V_{R_3} 时,(8)式才成立。

根据 DJ 型电位记忆元件的充电特性,参比电极对阳极的电压 V_{BA} 是一个负极性电压,且 $|V_{BA}|$ 随着充电时间的增长而增加.元件的这一性质正好满足了电路设计的要求.因此,只要适当设定 R_3 ,就可以达到电子定时控制的目的。

四、定时装置的性能测试

为了确认 DZ 型定时装置的实用价值,对其进行了温度、湿热、振动和冲击、强电场及强磁场干扰等多项性能测试.在测试中,用电子秒表核对定时装置的设定定时时间,并用(10)式计算定时精度 X :

$$X = \frac{t - t_0}{t_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中 t_0 为定时装置的设定定时时间, t 为定时装置的实测的定时时间。

1. 温度性能

在室内常压常温下,在 $+55 \pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱内以及在 $-40 \pm 3^\circ\text{C}$ 的冷井里,分别对 DZ 型定时装置的定时时间进行测试,按(10)式进行计算列表,再进行统计处理,结果如图 6 和图 7 所示.图中 \bar{x} 为定时精度的统计平均值, σ_x 为定时精度的标准误差, T 为温度,括号内的数字表示被测的定时装置的数量。

2. 湿热、振动和冲击性能

将 DZ 型定时装置置于 $+40^\circ\text{C}$, 93%RH 的湿热箱内,96h 后测其定时时间,按(10)式计算,得到的定时精度处于 -2% 和 $+2\%$ 之间。

在室内常压下,将试件先在固定频率 50Hz 和加速度 5g 的条件下振动 30min,然后再在加速度 100g 和脉宽 6ms 的条件下从三个方向各冲击三次;在检查外观无凹陷缺损时,测其定时

物理

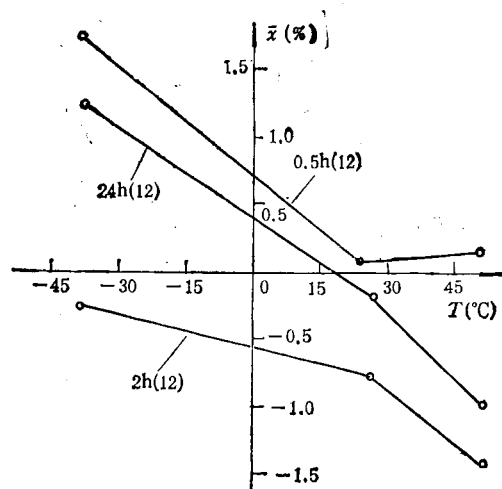


图 6 温度对定时精度的影响

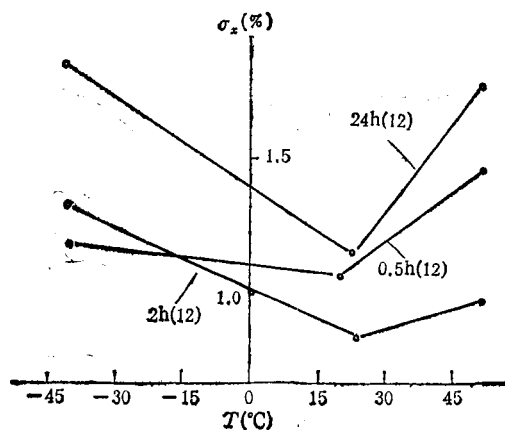


图 7 温度对定时精度标准误差的影响

时间,得到的定时精度处于 -3% 到 3% 之间。

3. 强电场与强磁场干扰下的定时性能

在室内常压下,将试件置于高频 15V/m 和工业频率 25kV/m 的强电场中和 250—500Gs 的工业频率强磁场中,分别测其定时时间,按(10)式计算其定时精度,得到的定时精度处于 -3% — 2% 之间。

五、分析讨论

1. DJ 型电位记忆元件的充、放电特性具有对称性,充、放电电量误差小于 1%.除元件本身的误差外,还存在测试仪表和人为所造成的测试误差,所以这种新型记忆元件的充、放电电量误差很小。

元件的这一特性,为其在电子线路中的应

用提供了方便,既可用其放电特性^[4],又可用其充电特性。DZ型定时装置就是应用DJ型电位记忆元件的充电特性研制的。

2. 在允许的电流范围内,DJ元件的充、放电特性具有一致性好的特点。用同一电流或不同电流对元件充、放电时,充电和放电的容量误差小于1%。因此,一般将1mA的电流对DJ元件充电时所具有的容量定义为标称容量。

以上结果还说明,该元件可以作为一种电化学传感器使用,用于测寄生电流所引起的电腐蚀,以及进行工业上的电解电镀电流的测试等。

3. 从图2,3,4可以看出,DJ元件的充放电特性具有较好的线性。但从整个曲线看,开始线性好一些,而顶部出现弯曲上翘现象。这可解释如下:

(1) 在通电电量大的情况下,(3)式的忽略条件不能成立;

(2) 在输出电压较小范围变化时,认为阳极混合导体的组分与纯银达成平衡时的偏差是一个恒定值,而实际上输出电位较大时,阳极混合导体的自由电子的有效质量并不是一个恒定值。

4. 图3是在不同温度条件下DJ元件的充电特性。高温下用小于 $0.1\mu\text{A}$ 的电流对元件充电时,电充不上去,用 $0.1\mu\text{A}$ 充电时也出现拐点。这与高温下热振动造成相中离子通道变化有关,使离子迁移路线发生不规则变化,阻碍 Ag^+ 的通过或 Ag^+ 被吸附。而在大电流充电时, Ag^+ 所受到的外力能使它克服高温造成的离子通道变化的影响。元件的低温特性和室温下的充电特性均具有较好的线性,且差异不大。

(上接第178页)

- (3) 有良好的化学稳定性和热稳定性;
- (4) 表面能态低。

因此,它可以作为半导体器件和大规模集成电路的介质膜和最终钝化膜。

林春蓉和施逸同志曾参加过部份工作,在此表示感谢。

图4是在自然低温条件下的测试结果,说明元件既能适应低温,又能适应昼夜的温差变化,因而具有实用意义。

图6和图7表示了DZ型定时装置的温度性能。从统计规律看,高温和低温下的定时精度比室温下要低,主要是由于受DJ元件的温度特性的影响。

5. DZ型定时装置在几种环境条件下的定时精度可小于 $\pm 5\%$,且可在恶劣的环境条件下工作。

六、结 论

1. 用银离子导体 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ 和混合导体 $(\text{Ag}_2\text{Se})_{0.925}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)_{0.075}$ 研制的DJ型电位记忆元件具有良好的积分特性,且充、放电的对称性及重复充、放电或用不同电流充、放电时的一致性也较好。该元件的充、放电流范围及使用温度范围都较宽,是一种具有实用价值的新型固体离子元件。

2. DZ型定时装置是用DJ型电位记忆元件研制的一种原理新颖的电子定时装置。该装置可在较恶劣的环境条件下可靠地工作。因此,在一些危险场地需要进行定时控制作业时,该装置是一种较为理想的定时控制器。

工作中得到了中国科学院物理研究所陈立泉同志和机械电子工业部第四十九研究所胡文炯同志的指導,在此表示谢意。

- [1] J. Jakahashi and O. Yamamoto, *J. Appl. Electrochem.*, 3(1973), 129.
- [2] Hironosuke Ikeda and Kinya Jada, *JEE. Journal of Electronics Engineering*, 120(1976), 59.
- [3] A. Schiraldi et al., *J. Appl. Electrochem.*, No. 6(1976), 251.
- [4] 王书运、王少臣,电子元件与材料, No. 4(1985), 5.
- [5] 坂野正俊等, *Sanyo Technical Review*, 4-2(1972), 3.

- [1] 周坤彝,化学通报, No. 1 (1988), 51.
- [2] M. Shen and A. T. Bell, *Plasma Polymerization ACS Symposium Series*, 108 (1979), 1.
- [3] Toshihiro Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24 (1970), 1957.
- [4] Zhou Kunlin and Cao Weimin, *Proc. Intern. Conf. on Plasma Sci. and Techn.*, Beijing, China, (1986), 509.
- [5] 高月英、顾敏人,石油化工, 13(1984), 206.