

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

**TWORZYWO WARYSTOROWE  
NA BAZIE  $ZnO$  –  
BADANIA MIKROSTRUKTURY  
I WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH**

1983

<http://rcin.org.pl>

Zeszyt 9





**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Leszek HOZER  
Andrzej SZYMAŃSKI**

**TWORZYWO WARYSTOROWE  
NA BAZIE ZnO –  
BADANIA MIKROSTRUKTURY  
I WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH**

**Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA**

<http://rcin.org.pl>

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRĄCKI  
Redaktor działowy zeszytu: doc. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz KACZYŃSKI

Adres redakcji:  
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa  
Tel. 43-74-61

PL ISSN 0208-0066



Leszek HOZER, Andrzej SZYMAŃSKI - „Tworzywo warystorowe na bazie ZnO - badania mikrostruktury i własności elektrycznych”

W pracy przedstawiono wyniki badań ceramiki ZnO z dodatkami tlenków innych metali, stosowanej jako tworzywo warystorowe. Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury powierzchni oraz pomiary własności elektrycznych (zależności pojemności warystora od wielkości przyłożonego napięcia stałego oraz zależności charakterystyki prądowo-napięciowej warystora od temperatury). Wyniki badań są dyskutowane na tle obszernego przeglądu literatury.

Nie stwierdzono obecności ciągłej warstwy międzyziarnowej otaczającej ziarna ZnO i determinującej własności elektryczne. Znalezione wartości wysokości bariery potencjału na granicy ziarna ZnO (ok. 0,5 V) oraz koncentracji donorów w obszarze przygranicznym (ok.  $1,15 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ). Przewodnictwo elektryczne ceramiki jest zdominowane przez efekt Schottky'ego lub Poole'a-Frenkela w obszarze niskoprądowym i tunelowanie po osiągnięciu napięcia przebicia.

Leszek HOZER, Andrzej SZYMAŃSKI - „Studies of microstructure and electric properties of ZnO varistors ceramic”

Results of investigations of ZnO ceramic with little additions of other metal oxides, used as varistors ceramic are presented. Microstructure observations and electrical properties measurements (dc voltage dependence of varistor capacity and temperature dependence of I-V characteristic) was done. The results of investigations are discussed on the basis of the extensive literature review.

Presence of continuous intergranular layer, surrounding ZnO grains and determining electrical properties is not confirmed. The values of potential barrier on ZnO grain boundary height (about 0,5 V) and donor concentration in boundary region (about  $1,15 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) are found. The electrical conductivity of this ceramic is dominated by Schottky or Poole-Frenkel effect in low-current region and tunneling above the breakdown voltage.

Л. ХОЗЕР, А. ШИМАНСКИЙ „Исследования микроструктуры и электрических свойств керамического варисторного материала из окиси цинка”

Представлены результаты исследования керамического варисторного материала из окиси цинка с добавками окислов других металлов. Проведено наблюдения микроструктуры поверхности и измерения электрических свойств /зависимости ёмкости варистора от величины постоянного напряжения и зависимости вольт-амперной характеристики варистора от



температуры/. Результаты исследования дискутированы на фоне обширного просмотра литературы.

Не подтверждено присутствия непрерывной, междוזерновой фазы окружающей зерна окиси цинка и определяющей электрические свойства керамики. Определены величины высоты потенциальной барьеры на границе зерна окиси цинка /ок. 0,5 В/ и концентрации доноров в приграничной зоне /ок.  $1,15 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ /. Электрическая проводимость керамики происходит эффектом Шоттки или Пооле-Френкеля для малых токов и тунелированием в области высокого тока.



## 1. WSTĘP

W grupie opracowanych w ciągu ostatnich kilkunastu lat tworzyw ceramicznych II generacji, wytwarzanych z surowców tlenkowych o dużej czystości i posiadających szczególne własności elektryczne, magnetyczne, piezoelektryczne itd., na uwagę zasługuje ceramika oparta na tlenku cynku z niewielkimi dodatkami tlenków innych metali. Materiał ten ma własność nieomowego przewodnictwa elektrycznego o dużej nieliniowości. Takie własności pozwalają na zastosowanie tej ceramiki do produkcji warystorów - elementów zabezpieczających obwody elektryczne przed wystąpieniem nad napięć. Warystory wykonane z ZnO znacznie przewyższają własnościami dotychczas produkowane warystory z SiC. Zastosowanie tworzywa opartego na ZnO pozwala również na znaczną obniżkę kosztów urządzeń zabezpieczających ze względu na możliwość uproszczenia ich konstrukcji, toteż warystory z ZnO są produkowane przez czołowe firmy: MATSUSHITA ELECTRIC w Japonii (firma ta opracowała pierwsze tworzywo), GENERAL ELECTRIC w USA i SIEMENS w RFN. W Polsce wytworzono modele warystora z ZnO w ITME w Warszawie i kilku innych ośrodkach badawczych. Ze względu na możliwość uzyskania dużych korzyści ekonomicznych w przypadku uruchomienia produkcji warystorów z ZnO prowadzenie badań nad opracowaniem tego tworzywa jest jak najbardziej celowe.

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd literatury na temat warystorów z ZnO oraz wyniki badań mikrostruktury i własności elektrycznych tej ceramiki.

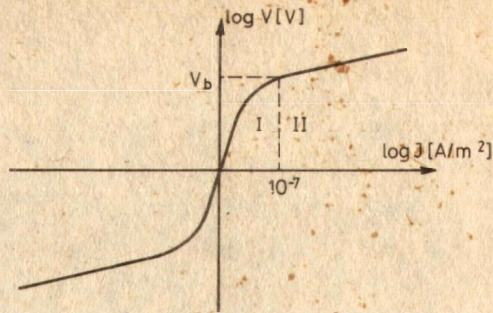
## 2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WARYSTORÓW

### 2.1. Podstawowe definicje

Warystorem nazywa się element elektroniczny charakteryzujący się szczególnym typem nieliniowej, symetrycznej zależności przepływającego prądu od przyłożonego napięcia. Praktycznie wykorzystywaną własnością warystora jest nagły wzrost gęstości prądu po osiągnięciu określonej wielkości przyłożonego pola elektrycznego. Typową charakterystyką prądowo-napięciową warystora przedstawia rys. 1.

Na przedstawionej (rys. 1) krzywej można wyróżnić dwa obszary o różnym przebiegu i najprawdopodobniej różnych mechanizmach przewodzenia: - obszar I, w którym zależność J-V jest w przybliżeniu liniowa i przechodzi łagodnie w eksponencjalną dla wyższych wartości napięcia - nazywany obszarem przed przebicciem "prebreakdown". Prąd płynący w tym obszarze nazywany jest prądem upływowym "leakage current";





Rys. 1. Charakterystyka prądowo-napięciowa warystora.

$V$  - napięcie (V),  $J$  - gęstość prądu ( $A/m^2$ ),  $V_b$  - napięcie przebiecia

- obszar II, o przebiegu nieliniowym, charakteryzujący się nagłym wzrostem gęstości prądu - nazywany obszarem przebiecia "breakdown".

Charakterystykę prądowo-napięciową warystora można w przybliżeniu opisać następującym równaniem empirycznym [53]:

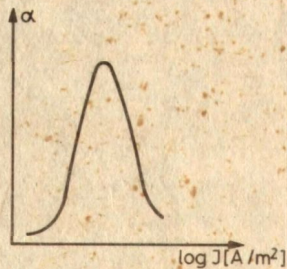
$$I = CV^\alpha \quad (1)$$

gdzie:  $I$  - prąd (A),  $V$  - napięcie (V),  $\alpha$  - parametr nazywany współczynnikiem nieliniowości,  $C = \text{const}$ .

Wartość  $\alpha$  można więc obliczyć z zależności:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (2)$$

gdzie:  $I_1, I_2, V_1, V_2$  - odpowiednio prąd i napięcie w dwóch różnych punktach charakterystyki. Współczynnik nieliniowości  $\alpha$  zmienia się wraz z gęstością prądu w sposób przedstawiony na rys. 2.



Rys. 2. Zależność współczynnika nieliniowości  $\alpha$  od gęstości prądu [27]

• Idealny, z punktu widzenia efektów pracy, warystora powinien mieć charakterystykę  $J-V$  z obszarem I zawężonym do zera (idealny izolator do określonej wielkości napięcia). W obszarze II charakterystyka powinna



być równoległa od osi odciętych. Współczynnik  $\alpha$  zgodnie z (1) dążyłby wtedy do nieskończoności. Innym parametrem charakteryzującym warystor jest jego napięcie przebicia  $V_b$  (rys. 1) określane również jako napięcie zadziałania, napięcie charakterystyczne itp., którego wartość określa się empirycznie jako napięcie przy którym gęstość prądu wynosi  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$  lub  $10^{-6}$  A/m<sup>2</sup> [1, 54]. Wartość ta determinuje zastosowania warystora do określonych napięć występujących w obwodzie elektrycznym.

## 2.2. Tworzywa warystorowe na bazie SiC

Najwcześniej poznane, i obecnie jeszcze stosowane, są warystory z materiałów, których podstawowym składnikiem jest węgiel krzemu SiC. Produkowane są one w postaci płytek lub walców otrzymanych w procesie spiekania proszku SiC [1, 3, 55] o wielkości ziarna rzędu dziesiętnych i setnych części milimetra (z dodatkami spoiwa, którym może być: glina, szkło wodne, kaolin, ultraporcelana lub mieszanina tlenków metali - CuO, CdO i innych). Rola spoiwa ogranicza się tutaj tylko do połączenia ziarn SiC. Wielkość napięcia przebicia można regulować poprzez zmianę wysokości warystora np. dzięki nakładaniu płytek - jednej na drugą. Warystory z SiC mają niski współczynnik nieliniowości  $\alpha$  rzędu 2-10 [1, 3] i łatwo ulegają zniszczeniu przy przebiciu, co jest ich poważną wadą.

Pomimo dużej produkcji i szerokiego zakresu zastosowania, mechanizm działania warystorów z SiC nie został jeszcze wyjaśniony. Podaje się wariantowo cztery przyczyny nagłego wzrostu prądu po osiągnięciu określonej wartości przyłożonego napięcia, mogące występować indywidualnie lub równocześnie [1, 3, 53]:

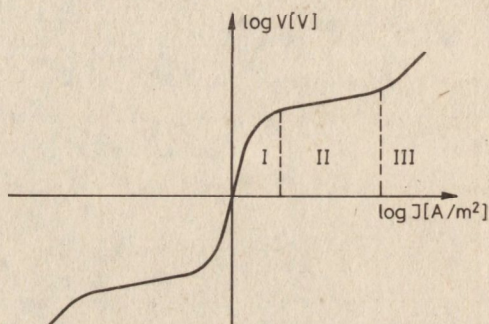
- zjawisko zwierania mikroszczelin przy narastaniu napięcia i zwiększania tym samym efektywnego przekroju elementu.  
Mechanizm tego zjawiska opiera się głównie na autoemisji elektronów z ostrych wierzchołków i krawędzi ziarn SiC;
- zjawisko zwiększania przewodności i częściowego przebicia warstewek tlenkowych na powierzchni ziarn, przy silnych polach elektrycznych;
- zjawisko mikronagrzewania się punktów styku ziarn prowadzące do wzrostu przewodności;
- zjawiska zmian w stanach powierzchniowych związane z tworzeniem się warstwy zaporowej na powierzchni kryształu SiC.

## 2.3. Tworzywo warystorowe oparte na ZnO

W ostatnich latach stwierdzono, że własności warystorowe wykazują również tworzywa ceramiczne, których głównym składnikiem jest ZnO. Do tlenku cynku dodaje się jeszcze niewielkie ilości (rzędu 0,1-3% mol.)



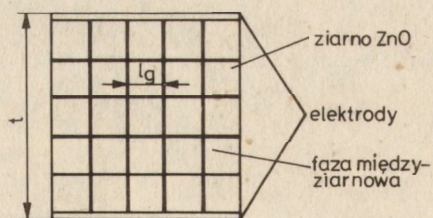
tlenków innych metali. Pierwsze badania tego tworzywa opisane zostały w pracach Matsuoki [33, 34, 35]. Warystory, otrzymywane z tworzywa opartego na tlenkach metali, znane są w literaturze pod nazwą MOV "metal oxide varistors". W porównaniu do warystorów z SiC MOV wykazują znacznie lepsze własności elektryczne - duży współczynnik nieliniowości  $\alpha$  rzędu 30-50 (prawie idealnie płaska charakterystyka), mały prąd upływowy. Charakterystyki MOV są bardziej stabilne i elementy te mają dłuższy czas pracy. Zastosowanie tworzywa warystorowego, opartego na ZnO, powoduje często znaczną obniżkę kosztów, jak np. w przypadku budowy bezskiernikowych odgromników zaworowych. Charakterystyka prądowo-napięciowa MOV różni się nieco od przedstawionej na rys. 1 - występuje tam trzeci obszar związany z opornością ziarn ZnO - rys. 3 jednak w obszarze pracy jej postać pozostaje nie zmieniona.



Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa MOV [ 31 ]

Już w pierwszych opracowaniach na temat tworzywa warystorowego na bazie ZnO [33, 34, 35] wiązano powstawanie nieliniowych własności z mikrostrukturą, a ściślej z obszarami przygranicznymi ziarn ZnO. Przyjmowano, że poszczególne ziarna tlenku cynku oddzielone są cienką, ciągłą fazą międzyziarnową.

Dwuwymiarowy model wyidealizowanej mikrostruktury tej ceramiki przedstawia rys. 4. Szczegółowy opis mikrostruktury został podany w dalszej części niniejszej pracy.



Rys. 4. Modelowa mikrostruktura tworzywa warystorowego z ziarnami ZnO w kształcie sześcianów [14]



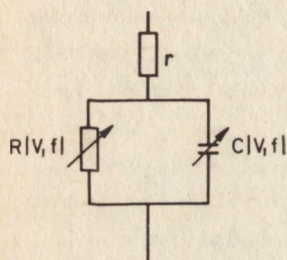
Zgodnie z przedstawionym modelem (rys. 4) wprowadzono pojęcie napięcia przebicia na granicę ziarna -  $V_g$  [17]:

$$V_g = V_b / N_g \quad (3)$$

gdzie:  $V_b$  - napięcie przebicia warystora,  $N_g$  - liczba ziarn:

$$N_g = t / l_g \quad (4)$$

Warystor rozważa się jako zespół szeregowo-równoległych połączeń obszarów przygranicznych o specjalnych właściwościach. W najprostszym przypadku schemat zastępczy takiego obszaru przedstawia się jak na rys. 5. Identycznie wygląda schemat zastępczy całego warystora.



Rys. 5. Obwód zastępczy warystora MOV [29].

$R(V, f)$ ,  $C(V, f)$  - odpowiednio: nieliniowy opór związany z obszarami przygranicznymi, pojemność tych obszarów, będące funkcjami przyłożonego napięcia  $V$  i częstotliwości  $f$ ,  
 $r$  - rezystancja ziarn ZnO

### 3. WPŁYW SKŁADU I TECHNIKI WYTWARZANIA WARYSTORÓW MOV NA ICH WŁASNOŚCI

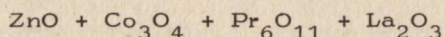
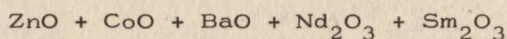
Badania nad ustalaniem optymalnego składu i zastosowaniem optymalnych parametrów technologicznych dla wytworzenia dobrego warystora MOV są opisywane od początku lat siedemdziesiątych [33, 34, 35]. Pomimo ogromnej ilości przebadanych dotychczas układów tlenkowych, nie ustalono jeszcze ostatecznie roli spełnianej przez poszczególne dodatki w ceramice warystorowej, ani też mechanizmu wpływu parametrów technologicznych wytwarzania na jej własności.

Badania są prowadzone na różnych układach: od dwuskładnikowych ( $ZnO + Bi_2O_3$ ) do zawierających sześć składników tlenkowych. Własności warystora (współczynnik nieliniowości) polepszają się przy przejściu do coraz bardziej skomplikowanych układów. Na przykład dla układu dwuskładnikowego  $\alpha$  przeciętnie nie przekracza wartości 8 [33], a najlepsze otrzymywane obecnie warystory tego typu mają  $\alpha$  dochodzące do 100. Zwiększenie udziału molowego dodatków powoduje zwykle zwiększenie współczynnika nieliniowości, który osiąga maksimum przy zawartości kilku % mol dodatków i następnie szybko maleje [27, 35]. Bardzo obszerny przegląd przebadanych składów można znaleźć w literaturze patento-



wej [64]. Dotyczy ona układów, w których skład wchodzi praktycznie wszystkie tlenki metali, dodawane do ZnO w szeroko zmieniających się proporcjach.

Produkowane przemysłowo warystory MOV zawierają najczęściej dodatki (w ilości ok. 1% mol. każdego) tlenków metali: Bi, Sb, Co, Mn, Cr, Si, Pb. Według wielu autorów, nieliniowe zachowanie się omawianej ceramiki, wiąże się głównie z obecnością  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Powyższej koncepcji przeczy jednak fakt wytworzenia również warystorów nie zawierających  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Przykładowo są to następujące układy [39, 57]:



Szczegółowe dane dotyczące technologii wytwarzania warystorów jak np. otrzymywanie i charakterystyki proszków, sposób wprowadzania dodatków itp., nie są podawane w literaturze. Stanowią one tajemnicę producenta. Z tego względu wytworzenie warystora na bazie ZnO o dobrych własnościach nastręcza poważne trudności.

Warystory MOV są wytwarzane metodami konwencjonalnego spiekania, bądź też spiekania pod ciśnieniem "hot pressing", w atmosferze powietrza z substratów w postaci proszków sprasowanych pod stosunkowo niskim ciśnieniem [52]. Jedną z nielicznych prac opisujących zależność własności warystora od warunków wytwarzania jest praca [52]. Materiały o różnych składach były homogenizowane, kalcynowane i spiekane konwencjonalnie lub pod ciśnieniem. Wykazano, że parametry technologiczne (temperatura kalcynowania i spiekania, ciśnienie w procesie hot pressing) mają znaczny wpływ na uzyskane własności elektryczne. Wzrost temperatury spiekania i kalcynowanie powoduje spadek napięcia przebicia warystora (następuje rozrost ziarna ZnO). Współczynnik nieliniowości przechodzi przez maksimum przy temperaturze spiekania równej około 1570 K. Wraz ze wzrostem czasu spiekania pod ciśnieniem  $\alpha$  rośnie asymptotycznie. Znacznie mniejszy wpływ na własności wywierał natomiast skład ilościowy użytej mieszaniny. Stwierdzono, że zastosowanie większej niż 1% mol. ilości dodatków nie polepsza charakterystyki warystora.

Na przykład  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tworzy fazę ciekłą podczas spiekania i jej nadmiar [52] wyptywa z ceramiki w wysokiej temperaturze. W pracy [37] stwierdzono, że czysty ZnO spieka się szybciej, niż z dodatkami. Próbki zawierające 0,5% mol.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  osiągają podobny stan (gęstość) jak czyste ZnO w temperaturze o ok. 150 K wyższej. Trwa to do temperatury ok. 1370 K, kiedy w układzie z dodatkami kinetyka spiekania zaczyna się znacznie poprawiać, prawdopodobnie dzięki utworzonej w temperaturze ok. 1070 K fazie ciekłej. Charakterystykę spiekania warystorów z dodatkami  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i



$Mn_2O_3$  przedstawiono również w pracy [22]. W pracy [6] opisano wyniki badań zależności własności ( $\alpha$ ) warystora od składu i temperatury spiekania w układzie dwuskładnikowym  $ZnO-Bi_2O_3$ . Najwyższą wartość  $\alpha$  (ok. 15) uzyskano dla zawartości 5 mol.  $Bi_2O_3$  przy temperaturze spiekania  $900^\circ C$ .

Faza ciekła nie występuje jednak we wszystkich rodzajach składów. Jest to mało prawdopodobne na przykład gdy dodatkami są tlenki metali ziem rzadkich [39, 57] ze względu na ich wysokie temperatury topnienia. Zależność własności warystora od temperatury spiekania badał również Avdeenko [2]. Stwierdził on, że napięcie przebicia warystora maleje ze wzrostem temperatury spiekania i podobnie jak poprzednicy interpretował to jako skutek rozrostu ziarna.

Spiekanie ceramiki warystorowej prowadzi się w atmosferze powietrza, gdyż stosowanie innych atmosfer (nie zawierających tlenu) powoduje powstawanie liniowej charakterystyki [50].

Zmienność charakterystyk warystorów w zależności od jakości (czystości, wielkości i kształtu ziarna) proszków, składu mieszaniny oraz parametrów technologicznych wytwarzania, stwarza konieczność dalszego prowadzenia badań w celu doboru optymalnych warunków produkcji warystorów MOV.

#### 4. MIKROSTRUKTURA TWORZYWA WARYSTOROWEGO NA BAZIE $ZnO$

Nieliniowe przewodnictwo elektryczne tworzywa warystorowego z ceramiki  $ZnO$  jest wynikiem wytworzenia odpowiedniej mikrostruktury tej ceramiki. Pod pojęciem mikrostruktury przyjmuje się tutaj zarówno układ kryształów widziany pod mikroskopem, jak i skład fazowy oraz sposób rozmieszczenia poszczególnych atomów, co warunkuje powstanie określonej struktury elektronowej. Powstanie nieliniowości według wszystkich autorów, badających to tworzywo, jest ściśle związane ze strukturą elektronową granic ziarn  $ZnO$ , wytwarzającą się wskutek odpowiedniego rozmieszczenia atomów w obszarach przygranicznych. Własnościami ceramiki można więc sterować poprzez dobór właściwych składów oraz parametrów technologicznych wytwarzania (jak np. temperatura i czas spiekania) kontrolując tym samym rozmieszczenie atomów.

Ze względu na brak odpowiednich danych literaturowych, dotyczących wzajemnej rozpuszczalności dodatków oraz wieloskładnikowych układów równowagi, niemożliwe jest szczegółowe, teoretyczne przewidzenie rodzaju i udziałów tworzących się faz. Opisywane są jedynie układy dwuskładnikowe np. układ  $ZnO-Bi_2O_3$  w pracach [28, 46]. Nie stwierdzono tam rozpuszczalności  $Bi_2O_3$  w  $ZnO$ , ale dane te mogą okazać się niewystarczające



ponieważ badania prowadzące do określenia układu równowagi dotyczyły próbek zawierających najmniej 3% mol.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , podczas gdy na strukturę elektronową i tym samym na własności elektryczne mogą wpływać już znacznie mniejsze ilości dodatków (podobnie jak np. domieszki rzędu p.p.m. w krzemie).

Z powyższych przyczyn mikrostrukturę ceramiki warystorowej można poznać tylko poprzez badania gotowych tworzyw. Badania mikrostruktury są zatem celowe zarówno z punktu widzenia doboru parametrów wytwarzania, jak i określenia mechanizmu przewodnictwa elektrycznego warystora. Rezultaty tych badań, prowadzonych przez szereg autorów, zostały przedstawione poniżej zgodnie z kolejnością publikacji. Przytoczenie różnych poglądów wydaje się konieczne ponieważ kwestia kompleksowego spojrzenia na mikrostrukturę ceramiki warystorowej pozostaje ciągle otwarta.

W pierwszych pracach dotyczących warystorów MOV [33, 34, 35] przeważał pogląd, że mikrostruktura tej ceramiki składa się z ziarn  $\text{ZnO}$  otoczonych ciągłą fazą międzyziarnową, zawierającą nie rozpuszczające się w  $\text{ZnO}$  dodatki. Warstwa ta powstaje z fazy ciekłej tworzącej się w wysokiej temperaturze spiekania. Minimalna ilość dodatków została określona przez Matsuokę [35] na około 0,1% mol. Od niego wywodzi się również pogląd, że właśnie ta faza międzyziarnowa posiada własność nieliniowego przewodnictwa elektrycznego.

Badając układ dwuskładnikowy  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  Morris [37] otrzymał, po wytrawieniu  $\text{ZnO}$  za pomocą  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , trójwymiarową siatkę drugiej fazy. Wyciągnięty został arbitralny wniosek o otaczaniu przez tę fazę wszystkich ziarn  $\text{ZnO}$ . Nie znalazł on żadnego dowodu na to, że faza ta jest krystaliczna.

Morris określił również, że stosunek ilości atomów  $\text{Zn}$  do  $\text{Bi}$  w tej fazie waha się od 1:10 do 1:3. Badania nieliniowego przewodnictwa naporowych na spieczonym  $\text{ZnO}$  warstw  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doprowadziły do wniosku, że o nieliniowych własnościach decyduje faza międzyziarnowa.

Wong [58] również badał układ dwuskładnikowy  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ . Po wytrawieniu  $\text{ZnO}$  za pomocą  $\text{HClO}_4$  stwierdził, dzięki badaniom dyfrakcyjnym, że faza międzyziarnowa jest krystaliczna i zawiera głównie tetragonalne  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Również Wong [59], badając układ  $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO-MnO}$  stwierdził, że mikrostruktura składa się z przypadkowo zorientowanych, częściowo zbliżonych ziarn  $\text{ZnO}$  o gładkich powierzchniach, zawierających rozpuszczone  $\text{CoO}$  i  $\text{MnO}$ . Ziarna te są oddzielone ciągłą, krystaliczną fazą pirochloru  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_6$  o szerokości większej niż 100 Å. Na granicach ziarn, i rzadko wewnątrz, występują ośmiościenne kryształy spinelu  $\text{Zn/Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$  z pewną zawartością  $\text{Mn}$  i  $\text{Co}$ . Kryształy spinelu występują również na powierzchni swobodnej próbki. Powiązano istnienie nieliniowości charakterystyki I-V z obecnością pi-



rochloru. Rola spinelu ogranicza się do kotwiczenia granic ziarn podczas spiekania i tym samym hamowania procesu rozrostu ziarn. Stwierdzono, że w zbyt wysokiej temperaturze spiekania (powyżej 1720 K) następuje przemiana pirochlor-spinel, prowadząca do powstania liniowej charakterystyki prądowo-napięciowej warystora. W następnej pracy Wong [60] zauważył również obecność niewielkich ilości międzyziarnowej fazy amorficznej. Powracając do układu dwuskładnikowego ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Wong [62] stwierdził ostatecznie, że omową charakterystykę spiekane go w zbyt wysokich temperaturach warystora może powodować zmniejszanie się ilości dodatków wskutek ulatniania się Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Szczegółową analizę faz krystalicznych, występujących w ceramice cynkowej "warystorowej" z dodatkami Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przeprowadził Inada [19]. Wyodrębnił on, oprócz ziarn ZnO rozpuszczających Co i Mn, spinelu i pirochloru aż pięć faz bogatych w Bi:

- 1)  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 5,59 Å) o podstawowym składzie 14Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 2)  $\beta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 10,39 Å, c = 5,62 Å) z rozpuszczonymi Zn i Sb,
- 3)  $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 5,48 Å) o składzie Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 4)  $\beta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 7,76 Å, c = 5,75 Å) o składzie 14Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 5) faza  $\gamma$  tworząca się w temp. 870-920 K i przechodząca w inne fazy w wyższych temperaturach.

Autor ten stwierdził, że skład fazowy ceramiki ulega zmianie w zależności od temperatury, a współczynnik nieliniowości zależy od przemian fazowych w warstwie międzyziarnowej, przy czym największą nieliniowość obserwuje się gdy ziarna ZnO otoczone są fazami bogatymi w Bi (a nie opisywaną poprzednio fazą pirochloru). W pracy [29] Inada potwierdził przypadkowość orientacji ziarn ZnO oraz fakt występowania bliźniaków w niektórych ziarnach. Warstwa międzyziarnowa miała szerokość około 500 Å w najważniejszych miejscach i rozszerzała się wraz ze zbliżaniem do miejsca styku dwóch ziarn ZnO.

Zupełnie inne wyniki przyniosły badania mikrostruktury przy zastosowaniu nowszych technik badawczych - mikroskopii Augera i wysoko-rozdzielczego mikroskopu elektronowego [27]. Jako pierwszy odmienne wyniki badań mikrostruktury przedstawił Morris [38]. Stwierdził on, że dyskretna faza na granicach ziarn ZnO nie zwilża ich całkowicie. Kąt dwuścienny wynosił ok. 60°. Morris wysunął przypuszczenie istnienia warstwy zaadsorbowanego Bi na granicach ziarn, odpowiedzialnej za powstanie nieliniowej charakterystyki prądowo-napięciowej warystora. Fazy obserwowane przez innych autorów występują tylko w obszarach zbliżonych do styków trzech ziarn ZnO. Za pomocą mikroskopii Augera Morris wykrył zwiększoną koncentrację Bi (o głębokości około 2 nm w ziarnie ZnO) na styku dwóch ziarn, gdzie nie była widoczna oddzielna faza międzyziarnowa. Wyniki uzys-

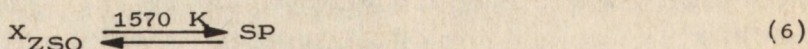
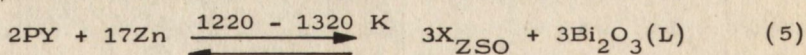


kane przez Morrisa są ostatnio coraz częściej potwierdzane w publikacjach dotyczących mikrostruktury MOV.

Santhanam [47] prowadząc badania przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (w układzie  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) stwierdził występowanie faz:  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , pirochloru  $\text{Bi}_2/\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}/\text{O}_6$  i spinelu  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  prawie wyłącznie na stykach trójziarnowych. Szerokość granicy pomiędzy dwoma ziarnami ZnO była mniejsza niż 2,5 nm. Dane te potwierdził Clarke [7, 8]. Zmierzył on kąty dwuściennie pomiędzy drugą fazą a ZnO - wynosiły one od  $12^\circ$  do  $85^\circ$ . Prowadził obserwacje wielu granic ziarn i na 50 przypadków tylko 4 zawierały oddzielną fazę międzyziarnową. Z badań dyfrakcji elektronowej wynikało, że faza ta jest amorficzna. Clarke dokonał również przybliżonego obliczenia szerokości warstwy adsorbowanej i wynik ok. 2 nm z jednej strony granicy był zgodny z wcześniejszymi rezultatami Morrisa [38]. Badania mikrostruktury układu  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  pod bardzo dużymi powiększeniami (400 000 razy), przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego przeprowadził Kingery [25]. Rezultatem było stwierdzenie, że koncentracja Bi jest zwiększona w obszarze o szerokości około 10 nm (z obu stron granicy) i ma zbliżone wartości, niezależnie od obecności wydzieleń na granicy ziarna ZnO.

W 1980 roku Williams [57] opublikował dane na temat mikrostruktury warystora z dodatkami tlenków metali ziem rzadkich. Z uwagi na wysokie temperatury topnienia jest mało prawdopodobne, że tlenki te tworzą fazę ciekłą podczas spiekania. Nie stwierdzono obecności żadnej fazy międzyziarnowej o grubości powyżej 1 nm. W mikrostrukturze zaobserwowano obecność cząstek o średnicy ok. 1  $\mu\text{m}$  rozmieszczonych nieciągłe na granicach ziarn ZnO, zawierających tlenki dodatków.

W dalszym ciągu funkcjonuje jednak pogląd o istnieniu ciągłej fazy międzyziarnowej, prezentowany głównie przez badaczy japońskich. Ostatnio Inada [21] przedstawił wyniki swoich badań nad tworzeniem się mikrostruktury ceramiki cynkowej w układzie  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CoO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Według niego tylko trzy pierwsze tlenki tworzą oddzielne fazy, pozostałe rozpuszczają się w nich. Mikrostruktura ceramiki zależy silnie od rodzaju i ilości dodatków oraz temperatury spiekania i szybkości nagrzewania i chłodzenia przy spiekaniu. W układzie  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$  dominującą rolę przy grzaniu ( $\rightarrow$ ) i chłodzeniu ( $\leftarrow$ ) odgrywają następujące reakcje:

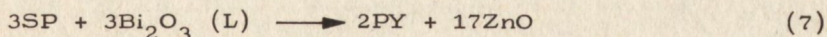


gdzie: PY - pirochlor  $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ,  $\text{X}_{\text{ZSO}}$  - polimorf SP

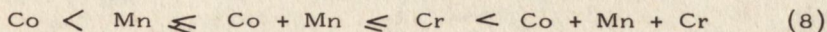
SP - spinel  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , L - ciecz



Dodatki  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wpływają na te reakcje poprzez zmiany (obniżenie) temperatur ich zachodzenia i stabilizację niektórych faz (spinelu). Przy wolnym chłodzeniu reakcje (5, 6) zachodzą całkowicie w układzie  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$  i przy małych zawartościach  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . W obecności innych tlenków reakcja (6) nie zachodzi, natomiast częściowo zachodzi reakcja (5) lub (7).



Wielkość wpływu poszczególnych tlenków na stopień zajścia tych reakcji przedstawia nierówność:



W krańcowym przypadku reakcje (5), (6), (7) w ogóle nie zachodzą i następuje tylko krystalizacja cieczy (tworzą się fazy bogate w Bi). Przy szybkim chłodzeniu następuje tylko krystalizacja cieczy. Właśnie mikrostruktura, w skład której wchodzi skryształizowana ciecz, jako faza międzyziarnowa (fazy bogate w Bi) posiada według Inady największą nieomowość. Faza pirochloru istniejąca w bardzo małych ilościach nie ma wpływu na przewodnictwo. Wydzielenia spineli spełniają rolę inhibitora wzrostu ziarna.

## 5. WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE CERAMIKI ZnO

Badania własności elektrycznych ceramiki ZnO doprowadziły do poznania szeregu zjawisk charakterystycznych dla tej ceramiki. Mechanizm przewodnictwa warystora powinien wyjaśniać wszystkie te zjawiska. Podstawową własnością warystora jest nieliniowość jego charakterystyki prądowo-napięciowej (rys. 1). Dalsze zaobserwowane własności są następujące:

- 1 - napięcie przebicia warystora zwiększa się wraz ze wzrostem jego grubości. Jednocześnie napięcie przebicia jest odwrotnie proporcjonalne do wielkości ziarna ZnO. Wypływa stąd wniosek, że własności elektryczne warystora są związane z procesami zachodzącymi na granicach ziarn ZnO. Wniosek ten został potwierdzony przez badania własności pojedynczych granic ziarn w ceramice [12, 13, 23, 24, 32]. Otrzymano również nieliniowe przewodnictwo pojedynczej warstwy dodatków spieczonych pomiędzy monokryształami ZnO [49] oraz nieliniowe własności struktury złożonej z naparowanych na spieczone ZnO (i następnie wygrzewanych) warstw dodatków [37, 50];
- 2 - charakterystyka prądowo-napięciowa warystora w obszarze przed przebiciem jest zależna od temperatury. Prąd upływowy zwiększa się ze wzrostem temperatury [45]. Wskazuje to na dużą rolę przewodnictwa termicznie aktywowanego w tym obszarze;



- 3 - w obszarze przebicia charakterystyka prądowo-napięciowa jest praktycznie niezależna od temperatury otoczenia z małym, ujemnym współczynnikiem temperaturowym napięcia przebicia [32, 45]. Wynika stąd, że mechanizm przewodnictwa w tym obszarze charakterystyki jest niezależny od temperatury, co w znacznym stopniu ogranicza możliwości zastosowania znanych mechanizmów przewodnictwa w odniesieniu do tworzywa warystorowego (wykluczone zostają mechanizmy, w których prąd jest silną funkcją temperatury);
- 4 - pojemność warystora (zmierzona przy  $10^3$  Hz) maleje ze spadkiem temperatury [45];
- 5 - napięcie przebicia na granicę ziarna ZnO zmienia się w bardzo małych granicach (2-4 V) w zależności od składu i warunków technologicznych wytwarzania (dla warystorów o dobrych własnościach). Po szczególności autorzy podają następujące wartości napięcia przebicia na granicę ziarna: Matsuoka [34] - 1 V, van Kemenade [23, 24] - 3,6 V, Morris [38] - 2 V, Bernasconi [4] - 2 V, Levinson [32] - 3,3 V, Wong [61] - 3,4 V, Mukae [39] - 1,44-1,55 V. Wartości te odnoszą się do gęstości prądu ok.  $10^{-7}$  A/m<sup>2</sup>. Wyciąganie wniosku, że wartość napięcia przebicia na granicę ziarna jest stała, może okazać się pochopne, gdyż po pierwsze - znalezienie dokładnej wielkości gęstości prądu jest bardzo trudne, a po drugie - najczęściej wielkość napięcia przebicia była obliczana z wyników pomiarów całego warystora (wiele ziarn) i uśredniana za pomocą parametru-średniej średnicy ziarna. Taki sposób obliczania napięcia przebicia na granicę ziarna nie może prowadzić do otrzymania dokładnych wyników. Jednak mimo to stałość napięcia przebicia w różnych warystorach nie jest wykluczona;
- 6 - średnia grubość bariery potencjału jest niezależna od chemicznej grubości warstwy międzyziarnowej [14] i wynosi ok. 100 nm. Odnośnie tej własności można również mieć podobne zastrzeżenia jak w punkcie 5. Oprócz tego w literaturze nie jest podawana grubość bariery potencjału w odniesieniu do grubości warstwy międzyziarnowej na tej samej granicy, a ostatnie badania mikrostruktury wskazują, że większość granic ziarn ZnO nie jest otoczona ciągłą fazą międzyziarnową;
- 7 - koncentracja donorów w ziarnie ZnO wynosi ( $m^{-3}$ ): Knecht [26] -  $3 \times 10^{22} \div 3 \times 10^{23}$ , Emtage [14] -  $1,3 \times 10^{23}$ , Mukae [39] -  $1,6 \div 0,76 \times 10^{24}$ , Philipp i Levinson [42] -  $3,5 \times 10^{23}$ . W badaniu modelowego złącza zbudowanego z monokryształów [49] otrzymano wartość  $6,3 \times 10^{22}$ . Dla porównania dla czystego ZnO liczba donorów wynosi (z badań w podczerwieni) [15]:  $2 \times 10^{23} m^{-3}$ . Jest to jednak wartość zależna od wielu czynników jak np. odstępstwa od stechiometrii ZnO;



- 8 - pojemność warystora (przy 1 kHz) maleje nieznacznie o 20-30% ze wzrostem przyłożonego napięcia stałego, a następnie gwałtownie wzrasta w obszarze przebiccia [31, 32];
- 9 - pojemność warystora nieznacznie maleje ze wzrostem częstotliwości [11];
- 10 - stała dielektryczna ceramiki cynkowej jest dużo większa (ok.  $1000\epsilon_0$ ) od stałych dielektrycznych składników - np. ZnO - ok.  $8,5\epsilon_0$ , dodatki - ok.  $16\epsilon_0$  [14, 29, 37];
- 11 - stała dielektryczna tworzywa warystorowego maleje ze wzrostem częstotliwości [29];
- 12 - tangens kąta stratności dielektrycznej ze wzrostem częstotliwości najpierw maleje, osiąga minimum przy około  $10^3$  Hz, a następnie rośnie i przechodzi przez maksimum przy ok.  $10^5$  Hz [11]. Wartość  $\tan \delta$  w obszarze minimum wynosi ok. 0,005, a maksimum ok. 0,1 [30];
- 13 - w wyniku oddziaływania stałym napięciem, po upływie pewnego czasu charakterystyka prądowo-napięciowa warystora ulega zmianie (degradacji). Zwiększa się wtedy wartość prądu upływowego, płynącego w kierunku uprzedniego oddziaływania. Obserwuje się również obniżenie wartości napięcia przebiccia [11]. Charakterystyka I-V staje się asymetryczna względem kierunku pola elektrycznego;
- 14 - przy oddziaływaniu napięcia zmiennego obserwuje się symetryczną degradację krzywej I-V [11];
- 15 - przy oddziaływaniu impulsowym po pewnym czasie obserwuje się zależności podobne jak w punkcie 13 [10, 51];
- 16 - po dłuższym czasie oddziaływania napięcia stałego (mniejszego lub większego od napięcia przebiccia) obserwuje się spadek pojemności warystora, przy czym ma on większą względną wartość dla mniejszego napięcia, przy tym samym czasie oddziaływania - rzędu  $10^4$  s [18]. W temperaturze pokojowej pojemność wraca do stanu początkowego po dużo dłuższym czasie rzędu  $10^6$  s;
- 17 - prąd upływowy pod stałym napięciem maleje z czasem i po osiągnięciu minimum wzrasta proporcjonalnie do czasu przez okres rzędu tysięcy godzin. Następnie prąd rośnie nie liniowo i po krótkim czasie obserwuje się przebiccie termiczne "thermal runaway" warystora [48];
- 18 - wygrzewanie warystora zdegradowanego w temperaturze 770-870 K powoduje powrót charakterystyki prądowo-napięciowej do stanu początkowego [9, 11, 48, 51];
- 19 - podczas wygrzewania zdegradowanego warystora obserwuje się prąd aktywowany termicznie (TSC) [9, 11, 48]. Wskazuje to na fakt, że



degradacja może być spowodowana akumulacją ładunków, a wygrzewanie dzięki zwiększeniu ich ruchliwości pozwala im na powrót do stanu początkowego. Maksymalna wartość TSC zwiększa się i przesuwa do wyższych temperatur (przy nagrzewaniu z określoną szybkością) wraz ze zwiększeniem czasu oddziaływania napięciem stałym;

- 20 - przy oddziaływaniu impulsu napięcia o określonej wartości (powyżej napięcia przebicia) obserwuje się stopniowy wzrost prądu aż do osiągnięcia stanu ustalonego [10];
- 21 - dla określonych wielkości napięcia, nieco powyżej napięcia przebicia zaobserwowano oscylacje prądu o częstotliwości 500-1100 kHz [10];
- 22 - w niskich temperaturach i przy niskich napięciach obserwuje się prądy polaryzacyjne o długim czasie ustalania stabilnej wartości [43];
- 23 - wzrost koncentracji nośników w ZnO podwyższa prąd upływowy, natomiast napięcie przebicia nie zmienia się przy zmianie tej koncentracji [32, 41]

## 6. MECHANIZM PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO WARYSTORÓW MOV

Wyjaśnienie obserwowanych własności elektrycznych warystora MOV, opisanych w poprzednim rozdziale, sprowadza się do określenia struktury energetycznej tej ceramiki i zaproponowania mechanizmu transportu nośników. Stało się to tematem licznych publikacji. Proces przewodnictwa był rozważany zawsze w odniesieniu do wyników badań mikrostruktury. Już w pierwszych pracach, dotyczących warystorów MOV [33, 34, 35] wiązano powstanie nieliniowego przewodnictwa elektrycznego z procesami zachodzącymi przy granicach ziarn ZnO. Proponowano więc modele zakładające nieliniowe przewodnictwo warstwy międzyziarnowej lub też zaniedbujące obecność tej warstwy i wiążące nieliniowość ze zjawiskami zachodzącymi w obszarach przygranicznych ziarn ZnO. Modele te były pierwotnie prostym zastosowaniem ogólnie znanych mechanizmów transportu nośników. Do pierwszej z wyżej wymienionych grup należały: prąd limitowany ładunkiem przestrzennym [35], hopping w warstwie międzyziarnowej [37]. W drugiej grupie opisywano głównie emisję termoelektronową w połączeniu z tunelowaniem Fowler-Nordheim przez bariery potencjału [29, 44] lub też w połączeniu z przebiciem Zenera [56]. W pracach [31, 32, 4, 26] wykazywano, że modele oparte na prostych zjawiskach nie wyjaśniają dostatecznie osiąganych już wysokich wartości  $\alpha$  warystora. Według tych autorów opis przewodnictwa wymaga wprowadzenia dodatkowego czynnika powodującego gwałtowny wzrost prądu przy odpowiedniej wielkości przyłożonego napięcia.



Tym czynnikiem ma być obniżenie się dna pasma przewodnictwa ZnO z jednej strony granicy ziarna poniżej wierzchołka pasma walencyjnego z drugiej strony granicy. Zaproponowano, że następuje wtedy dodatkowe tunelowanie z pasma walencyjnego jednego ziarna ZnO do pasma przewodnictwa drugiego ziarna [5, 26] lub też kreacja dziur w obszarze przygranicznym powodująca zmianę kształtu bariery potencjału i w ten sposób ułatwiająca tunelowanie w paśmie przewodnictwa [31, 32]. W dalszym ciągu trwają jednak próby wyjaśnienia nieliniowości zjawiskami prostymi [56] oraz próby opisu modelu uwzględniającego obecność warstwy międzaziarnowej [9, 10, 11]. Jednak pomimo dużej liczby publikacji na temat mechanizmu przewodnictwa elektrycznego warystorów MOV proponowane wyjaśnienia tego problemu nie są całkowite. W zasadzie żaden z proponowanych modeli nie wyjaśnia wszystkich obserwowanych w tej ceramice zjawisk [16, 17, 40] i tak np. nie jest znane wyjaśnienie dużej nieliniowości przejścia od stanu o wysokiej rezystancji do stanu przewodzącego. Również rola dodatków tlenkowych w kształtowaniu własności elektrycznych jest przedmiotem dalszych badań.

## 7. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 7.1. Metodyka badań

W celu poznania mikrostruktury warystora na bazie ZnO wykonano badania za pomocą elektronowego, skaningowego mikroskopu analizującego Stereoscan 180, firmy Cambridge Instrumentes, wyposażonego w układ do mikroanalizy rentgenowskiej, firmy Link Systems. Zastosowane urządzenie pozwala na analizę rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w próbce w stanie "in situ", bez konieczności preparatyki chemicznej, która mogłaby wpłynąć na charakter mikrostruktury badanej próbki. Średnica wiązki elektronowej, około 1  $\mu\text{m}$ , pozwala na analizę obszarów o wielkości porównywalnej z rozmiarami obszarów granic ziarn. Do tego celu lepszą techniką badawczą byłaby tylko mikroskopia Augera. Obserwacje na mikroskopie skanningowym, z którym sprzężona jest mikrosonda, umożliwiające poznanie morfologii próbki, kształtu ziarn i ich wielkości. Dzięki sprzężeniu z SEM możliwa jest analiza mikrosondowa wybranych, charakterystycznych, miejsc próbki.

Pomiar średniej średnicy ziarna wykonano za pomocą telewizyjnego analizatora obrazu Quantimet 720, firmy Image Analysing Computers Ltd. Urządzenie to, dzięki automatyzacji procesu zliczania ziarn, pozwala na szybki pomiar średniej średnicy ziarna oraz średniej długości granic ziarn na jednostkę powierzchni próbki, pozbawiony błędów mogących wystąpić przy obliczeniach tradycyjnych.



W celu określenia podstawowych parametrów barier energetycznych, występujących na granicach ziarn ZnO warystora, przeprowadzono pomiar jego własności elektrycznych. Dla określenia rodzaju mechanizmu transportu nośników w warystorze, wykonano badania zależności charakterystyki prądowo-napięciowej od temperatury.

Zgodnie z przedstawionym powyżej opisem literatury własności nieliniowego przewodnictwa elektrycznego warystora MOV związane są ze zjawiskiem tworzenia się barier potencjału na granicach ziarn ZnO. Przeprowadzono więc podstawowy pomiar pozwalający na wyciągnięcie wniosków, dotyczących rodzaju tych barier - pomiar zależności pojemności elektrycznej warystora od przyłożonego napięcia stałego, stanowiący adaptację metody badania monokrystalicznych złącz półprzewodnikowych. Szczegółową metodykę badań elektrycznych podano wraz z opisem konkretnych pomiarów w rozdziale 8.4.

## 7.2. Wytwarzanie próbek

Do wytworzenia próbek warystorów na bazie ZnO zastosowano proszek tlenku cynku cz.d.a. - REACHIM o uziarnieniu  $0,5 \mu\text{m}$  oraz chemicznie czyste:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oraz  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Tlenki te odważano w następujących proporcjach (% mol): ZnO (95,2),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{MnCO}_3$  (0,3),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (0,5) i następnie mielono z wodą w laboratoryjnym młynku wibracyjnym ok. 5 h, do uzyskania ziarn ok.  $1 \mu\text{m}$ . Następnie mieszaninę kalcynowano w temperaturze 920 K w ciągu 1 godziny i ponownie mielono w młynku wibracyjnym przez 20 minut, po czym suszono w suszarce. Po wysuszeniu mieszaninę zarabiano z ok. 5% wag. wody destylowanej i prasowano wstępnie w formie stalowej na płytce o średnicy  $\varphi = 15,6 \times 10^{-3} \text{ m}$  pod ciśnieniem ok. 60 MPa, a następnie doprasowywano izostatycznie stosując ciśnienie ok. 350 MPa. Uzyskano względne gęstości ok. 75% gęstości teoretycznej. Tak wyformowane próbki spiekano w tyglu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podkładkach platynowych następująco:

- nagrzewanie od temperatury pokojowej do 1470 K z szybkością ok. 300-400 K/h;

- przetrzymywanie w temperaturze 1470 K przez 2 h;

- studzenie wraz z piecem przez ok. 5 h.

Spieczone próbki szlifowano proszkiem korundowym dla uzyskania płasko-równoległości powierzchni, osiągając grubość  $10^{-4} \text{ m}$  ( $\varphi = 1,25 \times 10^{-3} \text{ m}$ ) i myto w alkoholu etylowym w płuczce ultradźwiękowej. Końcowo próbki polerowano proszkiem korundowym o wielkości ziarna ok.  $0,3 \mu\text{m}$ .

Próbki przeznaczone do badań mikrostruktury były szlifowane i polerowane tylko z jednej strony. Na próbki przeznaczone do badań elektrycz-



nych, po wypolerowaniu, naniesiono elektrody z Al o czystości 99,999% (stosowanego na kontakty w elementach układów scalonych). Elektrody nanoszono metodą naparowywania oporowego w próżni (ciśnienie ok.  $10^{-5}$  Tr). Zgodnie z literaturą [np. prace 10, 11] elektrody Al na badanej ceramice tworzą kontakt omowy, nie wpływający na charakterystykę warystora.

### 7.3. Badania mikrostruktury warystora MOV

#### A. Badania przy zastosowaniu skannin- gowego mikroskopu elektronowego i mikroanalizy rentgenowskiej

Badania rozpoczęto od obserwacji powierzchni niepolerowanej, na której, jak to wynika z rys. 6, 7, widoczne są ziarna ZnO, częściowo zastąpione przez wydzielenia regularnych kształtów, często zbliżonych do ośmiościennych.

Powierzchnia ziarn ZnO jest gładka, a ziarna mają kształt owalny. Oddzielone są one przez stosunkowo szerokie granice. Szerokość tych granic można w przybliżeniu oszacować (skala naniesiona na zdjęciu) na przykład z rysunku 7 na około 50 nm.

Następnie wykonano punktową analizę jakościową składu wydzielań powierzchniowych - rys. 8. Wykazała ona obecność w tym miejscu prawie wszystkich pierwiastków użytych przy wytwarzaniu próbki - Zn, Sb, In, Mn, Co - oprócz Bi, przy czym najwięcej znajduje się tam Zn i Sb i w kolejności In. Powtórzona analiza w innym miejscu dała te same wyniki. Analiza jakościowa składu środka przypadkowo wybranego ziarna ZnO wykazała obecność przeważającej ilości Zn, z małą ilością Co i śladową zawartością Mn. Wyniki te były zgodne z opisanymi dalej rezultatami badań powierzchni polerowanej.

Poszukując miejsca rozmieszczenia bizmutu wykonano analizę liniowej zmiany koncentracji Bi, co jest przedstawione na rys. 7. Zwiększona koncentracja Bi wystąpiła w pobliżu dwóch przecinanych przez wiązkę elektronową granic ziarn ZnO. Na trzeciej granicy nie zaobserwowano wzrostu koncentracji Bi.

Nierówności powierzchni ze strony niepolerowanej mogą być przyczyną poważnych błędów w ocenie sposobu rozmieszczenia pierwiastków (skąd też może pochodzić duża nierównomierność krzywej na rys. 7). Dlatego też dalsze badania wykonano na powierzchni polerowanej próbki. Podczas polerowania została zdjęta pewna warstwa materiału i dlatego obserwacje tej powierzchni dostarczają wiadomości o rozmieszczeniu pierwiastków wewnątrz próbki, co jest najbardziej interesujące.



Powierzchnia polerowana była gładka, z widocznymi rysami powstałymi w wyniku obróbki. Nie była ona trawiona ze względu na możliwość wprowadzenia zmian mikrostruktury. Z tego względu granice ziarn są bardzo mało różnialne i są widoczne tylko w niektórych miejscach próbki szczególnie przy dużym powiększeniu - rys. 9.

Na powierzchni widoczne są liczne owalne pory zamknięte, o szacunkowej wielkości 0,5-2  $\mu\text{m}$ , przecięte przy polerowaniu oraz "dziury" powstałe prawdopodobnie przez wyrwanie ziarn z powierzchni przez proszek polerski. Wewnątrz tych wyrw widoczne są ziarna ZnO (rys. 10a).

W niektórych miejscach próbki widoczne są nieco jaśniejsze plamki (rys. 10a). Analiza jakościowa tych plamek wykazała, że występuje tam identyczny skład jak dla kryształów wydzielających się na powierzchni swobodnej.

Dalsze badania doprowadziły do wniosku, że stosunkowo dobrze widoczne są na zdjęciach jedynie te granice ziarn ZnO, na których występują wydzielenia faz bogatych w Bi.

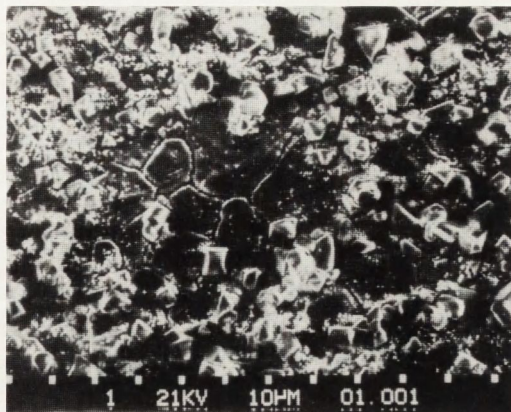
Punktowa analiza jakościowa w środku ziarna ZnO (rys. 11) wykazała obecność Zn i znacznie mniejszej ilości Co. Był to identyczny wynik z uzyskanym z powierzchni niepolerowanej. Wykonano również analizę limicyjnej zmiany koncentracji Sb (rys. 10a) oraz mapy rozmieszczenia Sb i Zn w tym obszarze, gdzie widoczne są opisane jasne plamki (odpowiednio rys. 10b i 10c). Przeprowadzone obserwacje potwierdziły występowanie kryształów bogatych w Sb niejednorodnie w ceramice. W obszarze tych wydzieleni widoczna jest zmniejszona koncentracja Zn (rys. 10c). Badania te powtórzone w innych przypadkowo wybranych miejscach próbki dały te same wyniki.

Sposób rozmieszczenia pierwiastków w próbce pozostawał jednak w dalszym ciągu nie wyjaśniony. W przypadkowym miejscu próbki (rys. 12a) wykonano mapy rozmieszczenia Bi, In, Sb, Co - odpowiednio rys. 12b-12e. Widoczne są na tych zdjęciach zaburzenia rozmieszczenia Bi, Sb, In, natomiast Co jest rozmieszczony jednorodnie.

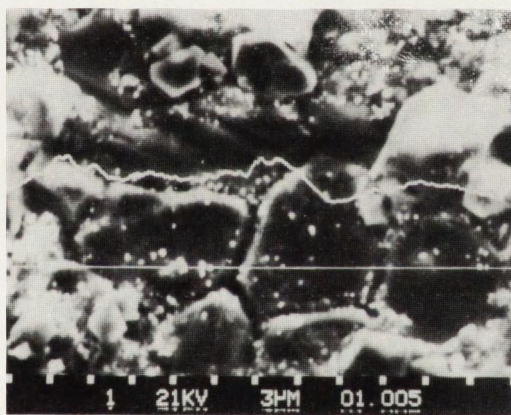
Miejsce zwiększonej koncentracji Sb - z prawej strony rys. 12d nie pokrywa się z miejscami zwiększonej koncentracji Bi. Występuje tam również zwiększona koncentracja In. Miejsce to, zgodnie z wynikami wcześniejszych analiz, jest kryształem widzianym również na powierzchni swobodnej próbki.

Z obserwacji zdjęć 12a-12e wynika wniosek, że Bi w ilości wykrywalnej przez zastosowane urządzenie znajduje się tylko w jaśniejszych na zdjęciach liniach i plamkach i właśnie jego obecność powoduje to jaśniejsze zabarwienie. Miejsca te leżą z reguły na granicach ziarn ZnO. Występuje tam również zwiększona koncentracja In - (rys. 12c). W wybranym



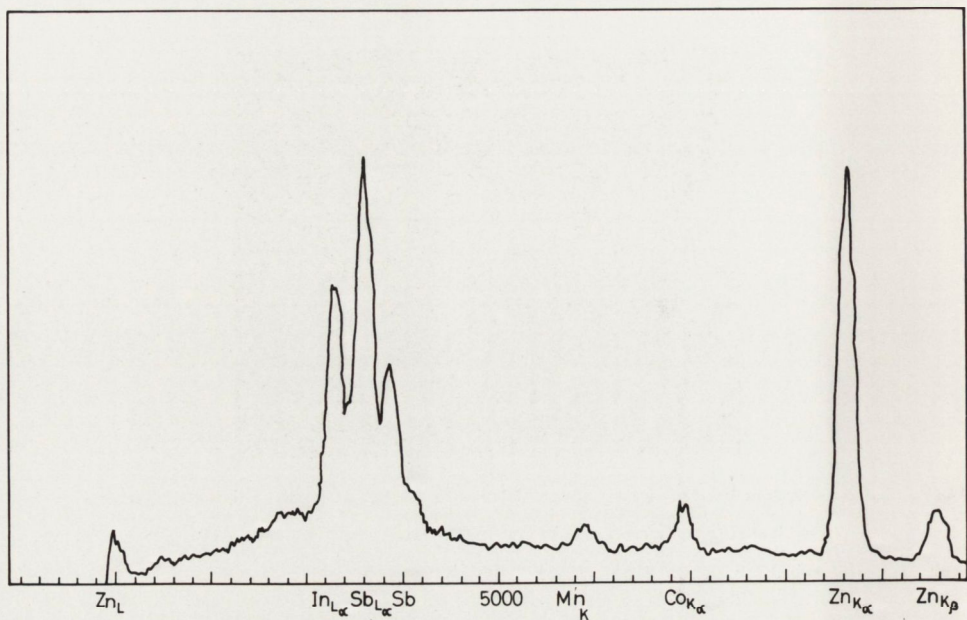


Rys. 6. Mikrostruktura warystora MOV. Powierzchnia niepolerowana.  
W dolnej części zdjęcia naniesiona jest skala odległości wraz  
z wartością odległości jednostkowej w  $\mu\text{m}$

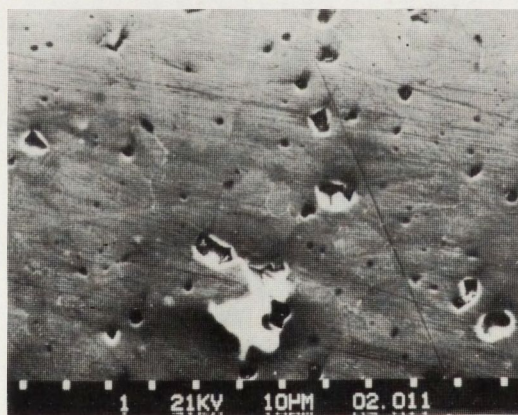


Rys. 7. Analiza liniowej zmiany koncentracji Bi (górną krzywą).  
Powierzchnia niepolerowana. Linia prosta przedstawia drogę  
wiązki elektronowej na próbce



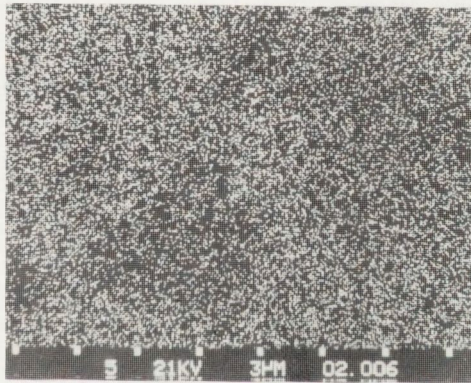
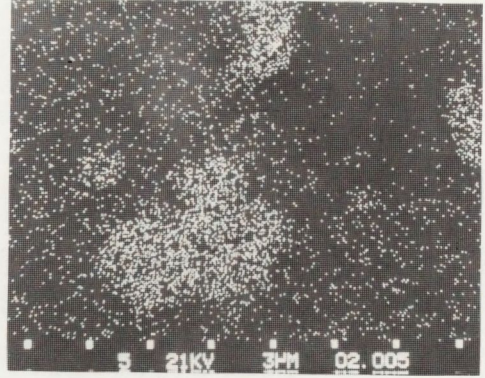
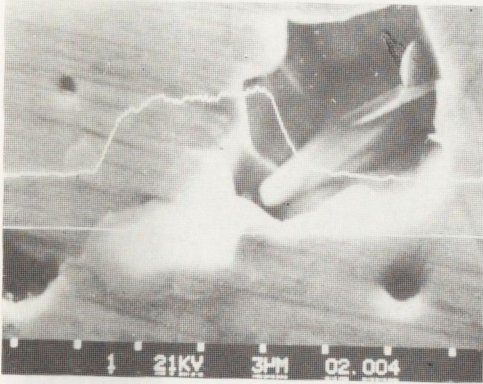


Rys. 8. Analiza jakościowa składu wydzieliń powierzchniowych na powierzchni niepolerowanej



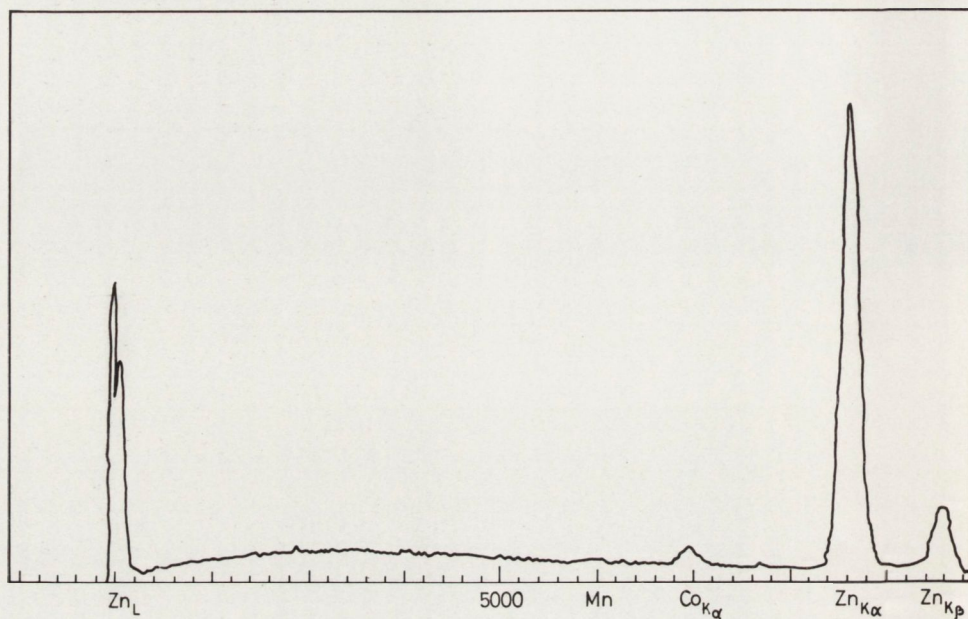
Rys. 9. Mikrostruktura warystora MOV. Powierzchnia polerowana





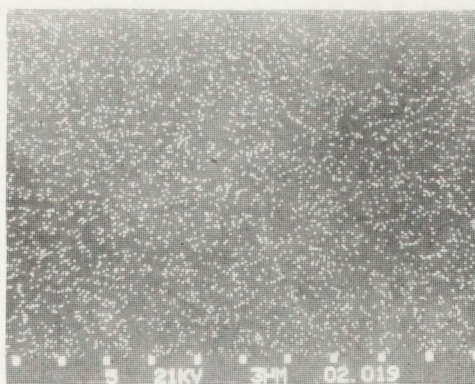
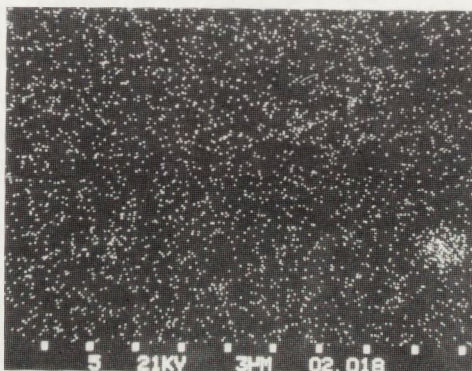
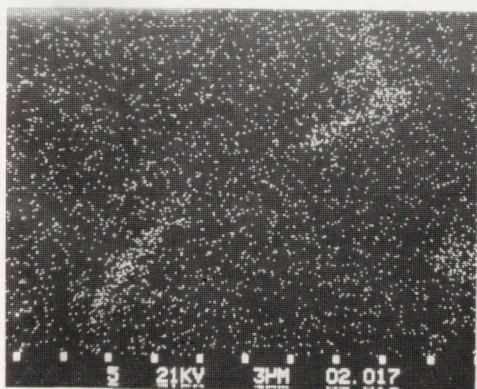
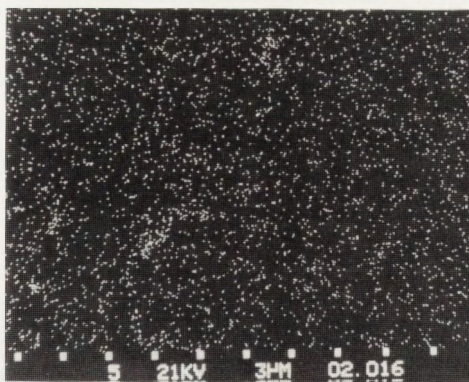
Rys. 10. a) Mikrostruktura warystora MOV. Powierzchnia polerowana.  
b) i c) Analiza liniowej zmiany koncentracji Sb i Zn





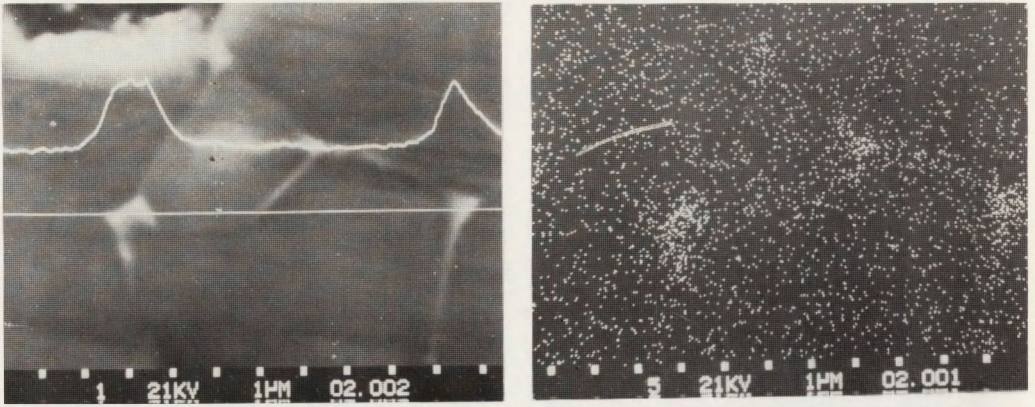
Rys. 11. Analiza jakościowa środka ziarna ZnO



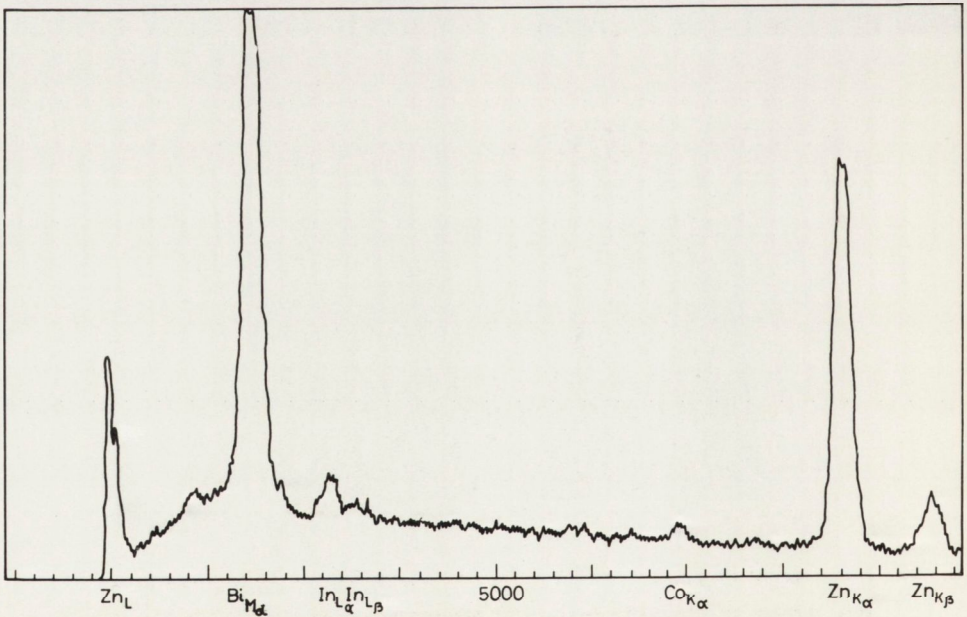


Rys. 12. Mikrostruktura warystora MOV. Powierzchnia polerowana - a), mapa powierzchniowego rozmieszczenia Bi, In, Sb, Co - odpowiednio: b), c), d), e)





Rys. 13. Mikrostruktura warystora MOV. Analiza liniowej zmiany koncentracji Bi - a, mapa powierzchniowego rozmieszczenia Bi - b



Rys. 14. Analiza jakościowa wydzielenia fazy bogatej w Bi



miejscu o dużej ilości takich granic (13a), wyraźnie odzwierciedlających kształt ziarna, wykonano, pod dużym powiększeniem, mapę powierzchniowego rozmieszczenia Bi, która potwierdziła powyższe przypuszczenia (rys. 13b). Analiza liniowa Bi (rys. 13a) wykazała, że największa koncentracja Bi występuje na stykach trójziarnowych. Punktowa analiza jakościowa takiego miejsca (rys. 14) ujawniła tam znaczną zawartość Bi i Zn oraz dużo mniejszą In i Co. Obserwacje innych miejsc próbki wykazały obecność Bi tylko na niektórych granicach dwuziarnowych.

Dla widocznego ziarna ZnO wykonano dwie analizy punktowe w odległości 1,5  $\mu\text{m}$  i 3  $\mu\text{m}$  od wydzielenia zawierającego Bi. Analiza w odległości 3  $\mu\text{m}$  nie wykazała już obecności Bi. Świadczy to o tym, że Bi nie dyfunduje do wewnątrz ziarn ZnO, a jego obecność na głębokości 1,5  $\mu\text{m}$  jest potwierdzeniem znanego faktu, że wiązka elektronowa wzbudziła charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie z objętości większej niż jej średnica.

## B. P o m i a r ś r e d n i e j ś r e d n i c y z i a r n a

Jednym z podstawowych parametrów warystora, niezbędnym do obliczenia szeregu wielkości wynikających z pomiarów elektrycznych, jest średnia średnica ziarna. W literaturze dotyczącej warystorów nie są podawane metody znajdowania tej wielkości.

W niniejszej pracy przeprowadzono pomiar średniej średnicy ziarna za pomocą precyzyjnego analizatora obrazu Quantimet 720; wykonano zdjęcie polerowanej powierzchni próbki na mikroskopie świetlnym (pow. 1000x). Granice ziarn ZnO nie odznaczały się na fotografii w stopniu wystarczającym dla urządzenia analizującego. Dlatego też zostały one wyraźniej oznaczone tuszem na zdjęciu. Obszary, gdzie granice były nieodróżnialne zostały odrzucone z analizy.

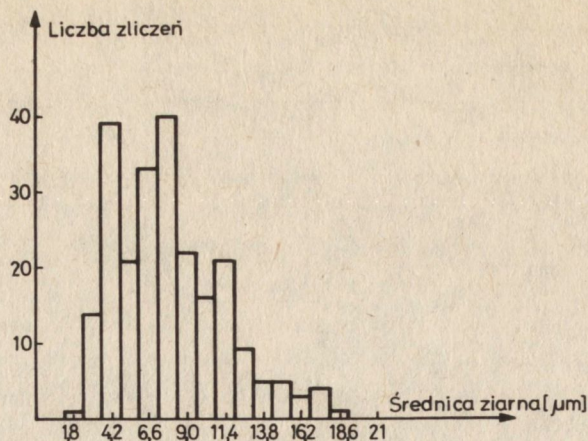
Pomiary przeprowadzono w trzech przypadkowo wybranych obszarach. Za wielkość ziarna przyjęto średnią z maksymalnych średnic poziomych ziarn ZnO (tzw. średnicę Freneta). Urządzenie zlicza ilość ziarn o wielkościach zawartych w kolejnych przedziałach o szerokości 1,2  $\mu\text{m}$ . Przyjmuje się, że ilość zliczeń w danym przedziale średnic równa się ilości ziarn o średnicy odpowiadającej połowie przedziału. Histogram rozkładu wielkości ziarn w tworzywie warystorowym podany został na rys. 15.

**Średnią** średnicę Freneta obliczono z następującego wzoru:

$$l_g = \frac{\text{ilość zliczeń} \times \text{odpowiednia średnica ziarna}}{\text{ilość zliczeń}} \quad (9)$$

Wyniosła ona  $l_{g1} = 7,89 \mu\text{m}$ . Gdy założymy, że ziarna ZnO są kuliste, to średnica kul ekwiwalentnych wynosi:  $l_{g2} = 16,98 \mu\text{m}$ . Wykonano również





Rys. 15. Histogram rozkładu wielkości ziarn badanego tworzywa warystorowego

miar sumarycznej długości granic ziarn na jednostkę powierzchni próbki. Wyniosła ona  $0,2 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ .

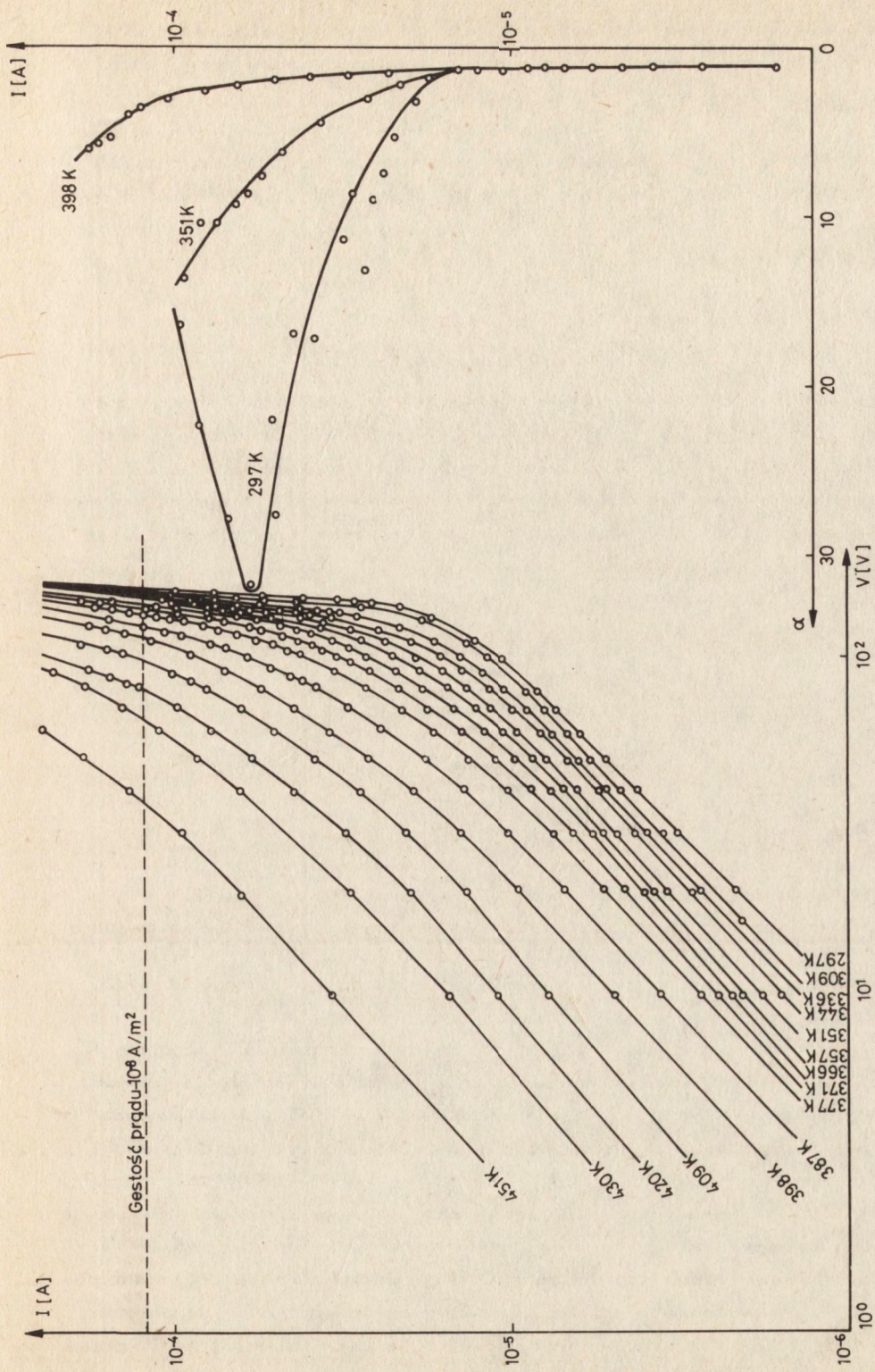
#### 7.4. Badanie własności elektrycznych warystora MOV

##### A. Pomiar zależności charakterystyki prądowo-napięciowej warystora od temperatury

W celu uzyskania podwyższonej temperatury wykonano piecyk składający się z drutu oporowego Kantal 1280 nawiniętego na rurkę kwarcową o średnicy 15 mm. Jako izolację cieplną piecyka zastosowano cegłę szamotową. Do pomiaru temperatury użyto termopary miedź-konstantan. Odznacza się ona stosunkowo dużą dokładnością, co wynika z faktu, iż niewielkim zmianom temperatury odpowiadają znaczne zmiany napięcia (1 K - 0,047 mV).

Próbka umieszczona została w uchwycie wykonanym z drutu stalowego. Rezystancja uchwytu wynosiła ok.  $10 \Omega$  i rosła do około  $12 \Omega$  w temperaturze 600 K. Wartość ta jest pomijalnie mała w porównaniu z rezystancją próbki w badanym zakresie prądów (ok.  $1 \text{ M}\Omega$  przy prądzie  $200 \mu\text{A}$ ) i nie została uwzględniona w obliczeniach. Pomiar prądu przepływającego przez warystor przeprowadzono od wartości ok.  $1 \mu\text{A}$  do ok.  $200 \mu\text{A}$ . Pomiar mniejszych prądów był niemożliwy z powodu ich dużej niestabilności spowodowanej, jak się wydaje, prądami indukowanymi w warystorze przez uzwojenie piecyka oraz prądami polaryzacyjnymi opisanymi w pracy [43]. Z kolei nie były mierzone prądy większe niż ok.  $200 \mu\text{A}$  dla uniknięcia efektów termicznych oraz degradacji charakterystyki I-V warystora. Pomia-





Rys. 16. Zależność charakterystyki badanego warystora MOV od temperatury oraz zależność współczynnika nieliniowości  $\alpha$  od natężenia prądu w różnych temperaturach

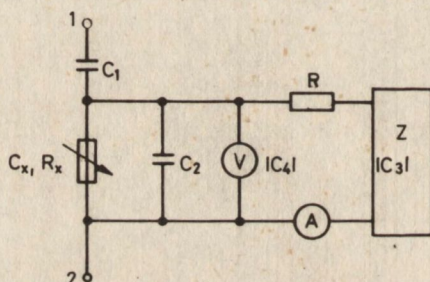


ry przeprowadzono dwukrotnie w zakresie temperatur od 293 do 455 K. Po każdorazowej zmianie temperatury pozostawiano próbkę przez czas około 5 minut dla ustalenia się jej temperatury.

Charakterystyki prądowo-napięciowe badanego warystora MOV, w układzie log-log, w różnych temperaturach przedstawia odpowiednio rys. 16. Przedstawiony został również przebieg współczynnika nieliniowości  $\alpha$  obliczonego według wzoru (2) z punktów pomiarowych otrzymanej charakterystyki I-V warystora.

## B. Badanie zależności pojemności warystora MOV od napięcia

Pomiar pojemności warystora wykonano za pomocą precyzyjnego mostka pojemnościowego TESLA 4006. Zakres pomiaru pojemności tego urządzenia wynosi:  $10^{-3} - 10^{-7}$  pF przy mierzonym tangensie kąta stratności dielektrycznej  $\tan \delta$ , zawartym w przedziale  $0 - 99 \times 10^{-3}$ . Napięcie pomiarowe mostka wynosi 13,5 V. Częstotliwość pomiarowa wynosiła 800 Hz i jest to wartość zbliżona do tej, przy której  $\tan \delta$  warystora osiąga minimum [11, 30]. Do pomiaru zastosowano obwód przedstawiony na rys. 17.



Rys. 17. Schemat obwodu do pomiaru zależności C-V warystora.

$C_x$  - pojemność próbki,  $R_x$  - opór próbki, 1, 2 - zaciski mostka

Obwód zasilania prądem stałym składa się z zasilacza Z, typu IZS-5/71, woltomierza cyfrowego - V535 o pojemnościach odpowiednio  $C_3$  i  $C_4$  i opornościach wewn. -  $< 0,1 \Omega$  i  $10 M\Omega$ , oraz amperomierza i opornika  $R_1$ . Opornik  $R_1$  służy do zablokowania wejścia prądu pomiarowego w obwód zasilający i jego wartość została dobrana tak, aby można było otrzymać z zasilacza żądany prąd na próbce i jednocześnie aby mierzony  $\tan \delta$  był jak najmniejszy. Wartość ta wynosiła  $R_1 = 1,1 M\Omega$ . Również w celu zmniejszenia wartości mierzonego  $\tan \delta$  zastosowano połączony równolegle z próbką kondensator  $C_2$  o bardzo małej stratności ( $\tan \delta \sim 0,5 \times 10^{-3}$ ). Pojemność kondensatora  $C_2$  dobrano w ten sposób, aby nie zakłócała pomiaru  $C_x$  i jednocześnie obniżała wartość mierzonego  $\tan \delta$ . Dodatkowo do obwodu został dołączony kondensator  $C_1$  w celu zabezpieczenia przed

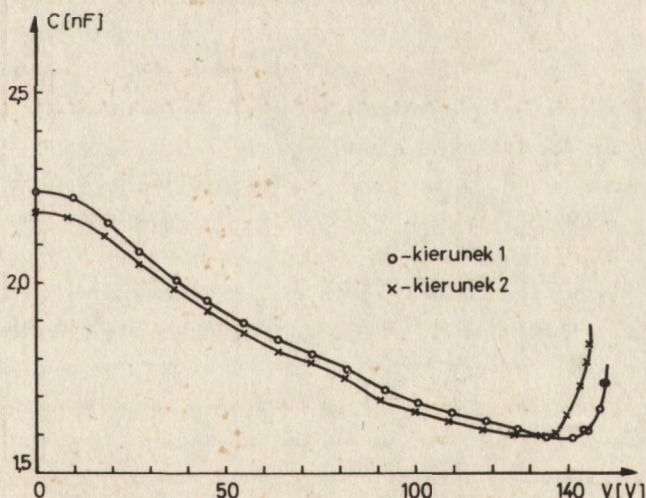


wejściem prądu stałego w obwód mostka. Pojemność  $C_1$  była odpowiednio duża, aby nie zakłócała pomiaru  $C_x$ . Wartości poszczególnych pojemności w obwodzie pomiarowym wynosiły:  $C_1 = 480$  nF,  $C_3 + C_4 = 0,86$  nF,  $C_2 = 14,94$  nF. Utrzymano stosunkowo niską wartość  $\tan \delta$  -  $\tan \delta$  próbki wynosił  $17 \times 10^{-3}$ , a po dołączeniu obwodu  $14 \times 10^{-3}$ . Wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia przewodność warystora rośnie - wzrasta  $\tan \delta$ , a więc maksymalne napięcie, przy którym można zmierzyć pojemność, jest ograniczone zakresem pomiarowym  $\tan \delta$  mostka. Pojemność badanego warystora obliczano ze wzoru:

$$C_x(V) = \frac{C_{\text{mierzone}}(V) C_1}{C_1 - C_{\text{mierzone}}} - C_2 - C_3 - C_4 \quad (10)$$

Zależność pojemności warystora od napięcia mierzono czterokrotnie (przy wzrastającym i malejącym napięciu stałym, w obu kierunkach), przy czym bezwzględna różnica pomiarów  $C_x$  wynosiła ok. 0,04 nF.

Zależność pojemności warystora od napięcia w obu kierunkach przedstawia rys. 18. Jak wynika z rys. 18 pojemność warystora maleje ok. 30% ze wzrostem napięcia i następnie rośnie gwałtownie w obszarze przebicia. Taki charakter tej krzywej jest zgodny z opisywanym w literaturze (rozdział 5).



Rys. 18. Zależność pojemności badanego warystora MOV od wielkości przyłożonego napięcia stałego



## 8. DYSKUSJA WYNIKÓW

### 8.1. Badania mikrostruktury warystora MOV

Przeprowadzone badania tworzywa warystorowego sugerują następujący obraz mikrostruktury tej ceramiki. Składa się ona z "matrycy", częściowo zbliźnionych ziarn ZnO zawierających rozpuszczony Co i w ilościach śladowych Mn. Ziarna te są większe od ziarn wyjściowego proszku, zbliżone do równoosiowych, o gładkich powierzchniach. Występują tu również pojedyncze, małe (ok. 5  $\mu\text{m}$ ) kryształy zawierające: Zn, Sb, In, Co, Mn czyli wszystkie dodatki oprócz Bi. Biorąc pod uwagę przeważającą ilość Zn i Sb w tych kryształach wydaje się, że są to spinele opisywane przez innych autorów (rozdział 4). Oddzielna faza międzyziarnowa, zawierająca Bi, Zn, In, Co, występuje tylko na nielicznych granicach dwóch ziarn, a szczególnie na stykach trójziarnowych. Udział tych granic trudno jest ocenić ilościowo ze względu na to, że na powierzchni polerowanej próbki, przy obserwacjach z użyciem skanningowego mikroskopu elektronowego, widoczne są tylko granice z występującą fazą międzyziarnową. W sposób bardzo przybliżony można to ocenić korzystając ze znalezionej parametru sumarycznej długości granic ziarn na jednostkę powierzchni - wynosiła ona 0,2  $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ . Korzystając ze zdjęcia 12a znaleziono długość granic ziarn z występującą fazą międzyziarnową - ok. 0,04  $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ , co odpowiada około 20% udziałowi granic ziarn z fazą międzyziarnową. Jednak liczba ta jest bardzo mało wiarygodna, ponieważ zdjęcie wykonano w specjalnie wybranym miejscu próbki i przedstawia ono mały obszar. Wykonanie obliczeń statystycznych dla dużej powierzchni było niemożliwe, gdyż przy małych powiększeniach nie są widoczne granice ziarn zawierające fazę międzyziarnową. Otrzymane 20% wydaje się być wielkością o wiele zawyżoną. Oceniona ze zdjęcia powierzchni niepolerowanej szerokość granic ziarn (ok. 50 nm) nie świadczy o występowaniu na tak szerokich granicach fazy międzyziarnowej, jak to wykazały badania powierzchni polerowanej. Ilościowa ocena składu fazy międzyziarnowej za pomocą zastosowanej mikroskopy elektronowej jest również praktycznie niemożliwa, ponieważ wiązka elektronów wzbudza także przyległy obszar ziarna ZnO (warstewka wydzielonej fazy jest za cienka) zaburzając tym samym informację.

Na większości granic ziarn ZnO nie zaobserwowano zwiększonej koncentracji Bi, co jednak może być spowodowane ograniczoną zdolnością detekcji urządzenia i wynik ten nie wyklucza obecności małych ilości Bi na granicach wszystkich ziarn ZnO.

Przedstawiony powyżej opis wyników badań mikrostruktury wydaje się być zgodny z opracowaniami literaturowymi: [7, 8, 25, 38, 47, 57]. Otrzymana przez Morrisa [37] trójwymiarowa siatka nie stanowi dowodu na is-



tnienie ciągłej fazy międzyziarnowej - nie musi ona przecież wypełniać wszystkich przestrzeni międzyziarnowych. W stosunku do otrzymywanego składu fazowego (prace Wonga [58-61] i Inady [19-21]) można również mieć zastrzeżenia, ponieważ badane były próbki po wytrawieniu ZnO, który jest usuwany również z fazy międzyziarnowej, co może w znacznym stopniu zmienić jej charakter. Tak więc pogląd o istnieniu ciągłej fazy międzyziarnowej, otaczającej wszystkie ziarna ZnO, wydaje się być niedostatecznie udokumentowanym.

Rola analiz fazowych (najbardziej szczegółowe wyniki przedstawił Inada [21]) jest bardzo ważna. Przemiany fazowe w istotny sposób wpływają na dystrybucję poszczególnych pierwiastków w tworzywie. Prace te rzucają również światło na rolę parametrów technologicznych w dążeniu do osiągnięcia optymalnych własności warystora. Wydaje się jednak, że największą rolę w tworzeniu się tych własności ma sam proces spiekania, czyli procesy transportu masy, na które z kolei wpływają przemiany fazowe.

Wyniki pomiaru średniej średnicy ziarna ZnO znacznie różnią się od siebie w zależności od przyjętej metody interpretacji, co rzutuje na wyniki późniejszych obliczeń. Istnieje więc konieczność ujednoczenia sposobu oceny średniej średnicy ziarna. W tym celu określono sumaryczną długość granic ziarn na jednostkę powierzchni próbki.

W wielu publikacjach przyjmuje się model wyidealizowanej mikrostruktury warystora MOV, złożonej z ziarn ZnO w kształcie sześciątów (rys. 4). Wykorzystano więc ten model do ujednoczenia sposobu podawania wielkości ziarna. Znaleziona sumaryczna długość granic jest wielkością przypadkową i jest stała niezależnie od nachylenia płaszczyzny szlifu (ziarna są w przybliżeniu równoosiowe). Wobec tego można rozważania przestrzenne przenieść na płaszczyznę. Gdy powierzchnia próbki wynosi  $A$  i ziarna są sześciątami o boku  $l_g$  w ilości  $n$ , to całkowita długość granic na tej powierzchni -  $L$  - wynosi:

$$l \times A = L \quad (11)$$

gdzie:  $l$  - długość granic ziarn na jednostkę powierzchni.

Zachodzą również zależności:

$$A = n \times l_g^2 \quad (12)$$

$$L/n = 2 l_g \quad (13)$$

Z równań (11) i (13) otrzymujemy:

$$l A/n = 2 l_g \quad (14)$$



i wykorzystując (12) mamy ostatecznie:

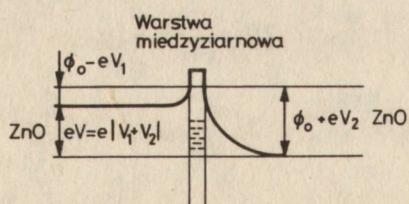
$$l_g = 2/l \quad (15)$$

Gdy  $l = 0,2 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ , to z (15)  $l_g = 10 \mu\text{m}$  i tę wartość przyjęto do dalszych obliczeń. Pomimo, że jest to oczywiście wartość grubo przybliżona, to jednak pozwala ona na lepszą interpretację obliczeń z jej zastosowaniem dzięki ujednocnionemu sposobowi podawania średniej średnicy ziarna. Wyniki tych obliczeń stają się wtedy porównywalne.

Prowadząc obserwacje mikrostruktury warystora MOV na mikroskopie świetlnym zauważono, że niektóre ziarna ZnO są zbliźniaczone. Fakt występowania takich zbliźniaczeń był również opisany w literaturze [20, 34, 59]. Zbliźniaczenia powstają prawdopodobnie wskutek oddziaływania naprężeń wytwarzanych w trakcie chłodzenia ceramiki po spiekaniu. Źródło tych naprężeń nie było dotychczas podawane w literaturze. O'Bryan w pracy [64] przedstawił wyniki badań współczynnika rozszerzalności liniowej monokryształów ZnO w zakresie temperatur od 270 do 670 K. Wykazał on, że współczynniki rozszerzalności ZnO znacznie różnią się od siebie w zależności od kierunku krystalograficznego (w kierunku osi c i a). W temperaturze 670 K różnice te dochodziły do 30% i zwiększały się nadal ze wzrostem temperatury. Wydaje się, że różnice rozszerzalności liniowej powodują powstanie lokalnych naprężeń podczas chłodzenia ceramiki. Gdy naprężenia te przekroczą pewną wartość krytyczną (w określonym ziarnie ZnO) zachodzi bliźniakowanie.

## 8.2. Badania własności elektrycznych warystora MOV

Wyniki pomiarów zależności pojemności warystora od przyłożonego napięcia stałego analizowano zgodnie z metodą podaną przez Mukae [39]. Założył on istnienie dwóch przeciwsobnych barier Schottky'ego na granicach ziarn ZnO (rys. 19).



Rys. 19. Bariery Schottky'ego na granicy ziarna ZnO [39].

$V = V_1 + V_2$  - przyłożone napięcie,  $\phi_B$  - wysokość bariery potencjału przy  $V = 0$

Rozwiązanie równania Poisson'a dla tego przypadku, przy założeniu jednorodnej koncentracji donorów  $N_d$ , prowadzi do następującego wyrażenia na pojemność złącza  $C_z$ :



$$\frac{1}{C_z} = \left( \frac{2}{e \epsilon \epsilon_o N_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ (\varphi_B - V_1)^{\frac{1}{2}} + (\varphi_B + V_2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (16)$$

gdzie:  $e$  - ładunek elektronu,  $\epsilon$  - względna stała dielektryczna ZnO,  
 $\epsilon_o$  - przenikalność elektryczna próżni.

Gdy założymy, że zmiana wysokości bariery z lewej strony (rys. 19) jest pomijalnie mała w porównaniu ze zmianą prawej bariery ( $V_1, V_2$ ) czyli:

$$V = V_1 + V_2 \approx V_2 \quad (17)$$

to równanie (16) przyjmuje postać:

$$\left[ \frac{1}{C_z} - \frac{1}{2C_{z0}} \right]^2 = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_o N_d} \cdot (\varphi_B + V) \quad (18)$$

gdzie:  $C_{z0}$  - pojemność złącza przy  $V = 0$ .

Tak więc, rysując zależność  $\left[ \frac{1}{C_z} - \frac{1}{2C_{z0}} \right]^2$  od  $V$  otrzymujemy linię prostą, z której nachylenia można obliczyć koncentrację donorów  $N_d$ . Znajdując punkt przecięcia ekstrapolowanej prostej z osią  $V$  otrzymujemy wysokość bariery potencjału  $\varphi_B$ .

Badany warystor stanowi zespół szeregowo-równoległych połączeń złącz z rys. 19 o pojemnościach  $C_A$  na powierzchnię jednostkową. Gdy znormalizujemy mierzoną pojemność  $C$  do powierzchni jednostkowej otrzymamy:

$$A/C = s/C_A \quad (19)$$

gdzie:  $A$  - powierzchnia elektrod,  $s$  - liczba złącz na grubości próbki  
 $s = t/l_g$ ,  $t$  - grubość próbki,  $l_g$  - średnia średnica ziarna.

Obliczając  $C_A$  z (19) i wstawiając za  $C_z$  do (18) przy uwzględnieniu faktu, że napięcie na granicę ziarna wynosi  $\frac{V}{s}$  otrzymujemy:

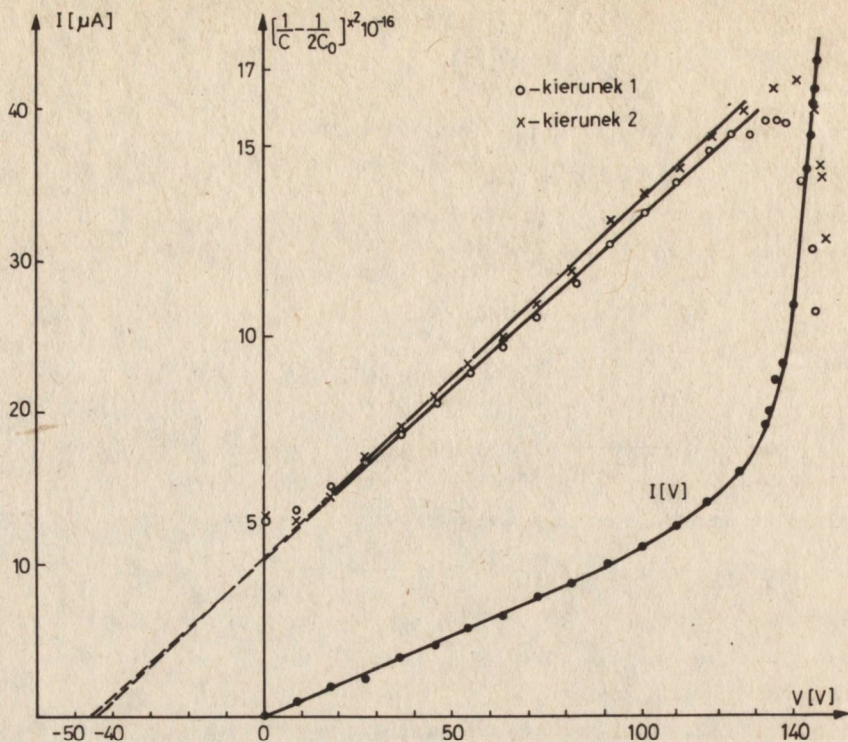
$$\left[ \frac{A}{C_s} - \frac{A}{2C_{os}} \right]^2 = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_o N_d} \cdot \left( \varphi_B + \frac{V}{s} \right) \quad (20)$$

czyli:

$$\left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o} \right]^2 = \frac{2s^2 \varphi_B}{A^2 e \epsilon \epsilon_o N_d} + \frac{2sV}{A^2 e \epsilon \epsilon_o N_d} \quad (21)$$

Wykonano wykres zależności  $\left[ \frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o} \right]^2$  od  $V$  dla dwóch pomiarów i otrzymano linie proste dla niskich wartości  $V$  (mniejszych od napięcia przebicia warystora) - rys. 20.





Rys. 20. Wykres zależności  $(1/C - 1/2C_0)^2$  od  $V$  dla dwóch pomiarów warystora MOV. Podana jest również charakterystyka I-V warystora

Proste na rys. 20 przeprowadzono przy wykorzystaniu metody regresji liniowej. Korzystając ze wzoru (21), obliczono wysokość bariery potencjału (dla punktu przecięcia się ekstrapolowanej prostej z osią  $V$ ), która wynosi:

$$\varphi_B = -V/s \quad (22)$$

Koncentracja donorów wynosi:

$$N_d = 2s / A^2 e \epsilon \epsilon_0 \operatorname{tg} \alpha \quad (23)$$

gdzie:  $\alpha$  - kąt nachylenia prostej.

Gdy dla badanej próbki  $A = 1,24 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ,

$\epsilon - 8,5$  i  $s = 100$  (wielkość ziarna -  $10 \text{ } \mu\text{m}$ ) otrzymano:

$$N_d = 1,15 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}, \quad \varphi_B = 0,44 \text{ V}$$

Gdy  $s = 58,8$  (wielkość ziarna -  $16,5 \text{ } \mu\text{m}$  - ziarno kuliste) to:

$$N_d = 6,73 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}, \quad \varphi_B = 0,75 \text{ V}$$



Wielkości te są zgodne z opisywanymi w literaturze (rozd. 5). Jednak otrzymane wartości różnią się od siebie w zależności od zastosowanej metody oceny średniej średnicy ziarna. Wynika stąd konieczność ujednoczenia sposobu tej oceny, co zaproponowano wcześniej.

Wydaje się, że wyniki pomiarów zależności pojemności warystora od przyłożonego napięcia stałego stanowią wystarczający dowód na istnienie warstw zubożonego ładunku przy granicach ziarn ZnO, powstających w wyniku tworzenia się tam obszarów ładunku przestrzennego. Jednak tak wykonany pomiar i obliczenia nie uwzględniają możliwości istnienia niejednorodnego rozkładu koncentracji donorów przy granicy ziarna ZnO i, co za tym idzie, odmiennego, niż to wynika z równania (16), kształtu bariery potencjału (36). Zjawiska takie w znaczący sposób mogą wpływać na rodzaj mechanizmu transportu nośników przez granice ziarn ZnO w tworzywie warystorowym.

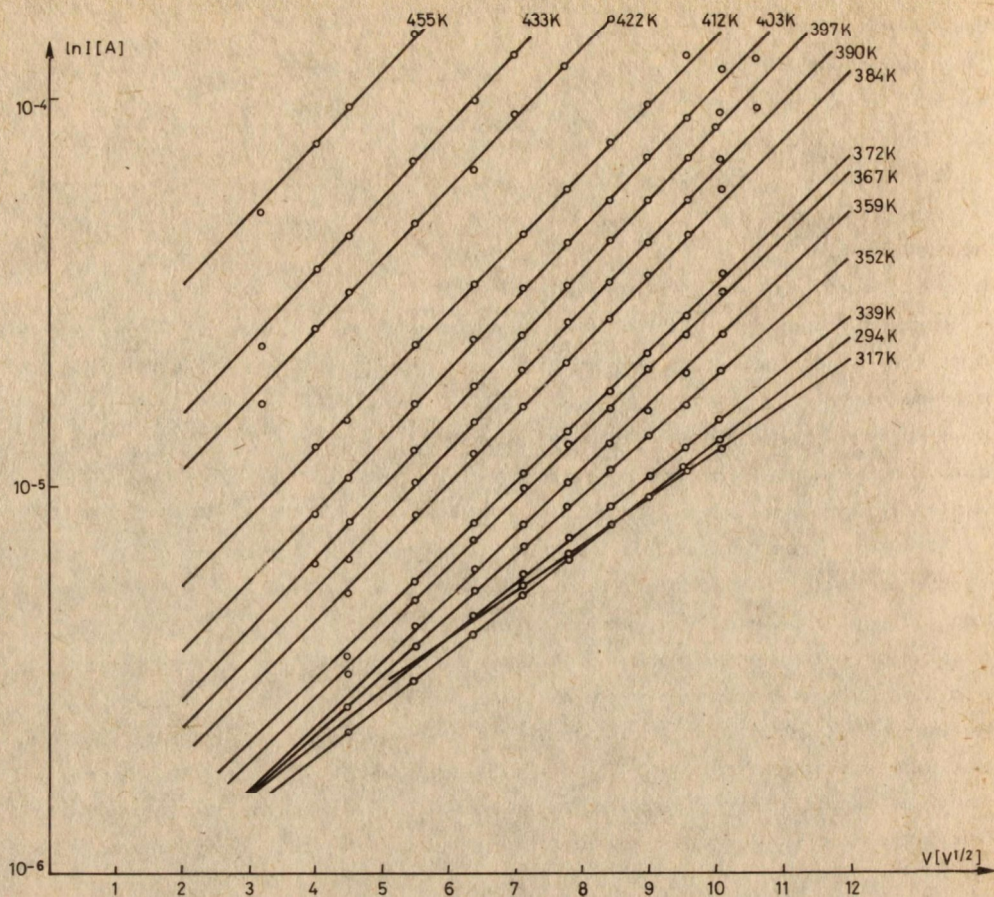
W celu określenia rodzaju mechanizmu przewodnictwa wykonano analizę zależności charakterystyki prądowo-napięciowej warystora od temperatury. Z przeprowadzonych badań (rys. 16) wynika, że w obszarze przed przebiciem mechanizm transportu nośników jest zależny od temperatury, podczas gdy w obszarze przebicia zależność ta jest dużo słabsza. W literaturze dla obszaru przed przebiciem proponowana jest często, jako mechanizm transportu nośników, emisja Schottky'ego natomiast słaba zależność od temperatury jest charakterystyczną cechą zjawiska tunelowania. Dla sprawdzenia powyższych hipotez wykonano wykresy zależności  $\ln I$  od  $V^{1/2}$  i otrzymano linie proste, charakterystyczne dla zjawiska Schottky'ego lub Poole'a - Frenkla (rys. 21). Jednakże dla niższych temperatur (do ok. 350 K) wartości mierzone wykazują znaczne odchylenia od prostoliniowości w zależności  $\ln I$  od  $V^{1/2}$ .

Zaburzenia te dla niższych temperatur są spowodowane prawdopodobnie tym, że mierzone były jeszcze zbyt małe wartości prądów, które w tym zakresie wykazywały znaczną niestabilność z powodów opisanych w rozdziale 8.4. Tak więc do dalszych obliczeń użyto danych otrzymanych przy temperaturach wyższych niż 350 K. W celu wykonania dalszych obliczeń prowadzących do znalezienia wysokości bariery energetycznej ekstrapolowano proste z rysunku 21 do wartości  $V = 0$  i znaleziono odpowiednie wartości prądów  $J_0$ .

Następnie wykonano wykres zależności  $\ln J_0 / T^2$  od  $1/T$  (wykres Richardsona). Przedstawia go rys. 22. Otrzymane punkty (dla wyższych temperatur) układają się na linii prostej. Z nachylenia tej prostej obliczono wysokość bariery potencjału  $\varphi_B$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{e \varphi_B}{k} \longrightarrow \varphi_B = \frac{k \operatorname{tg} \alpha}{e} \quad (24)$$



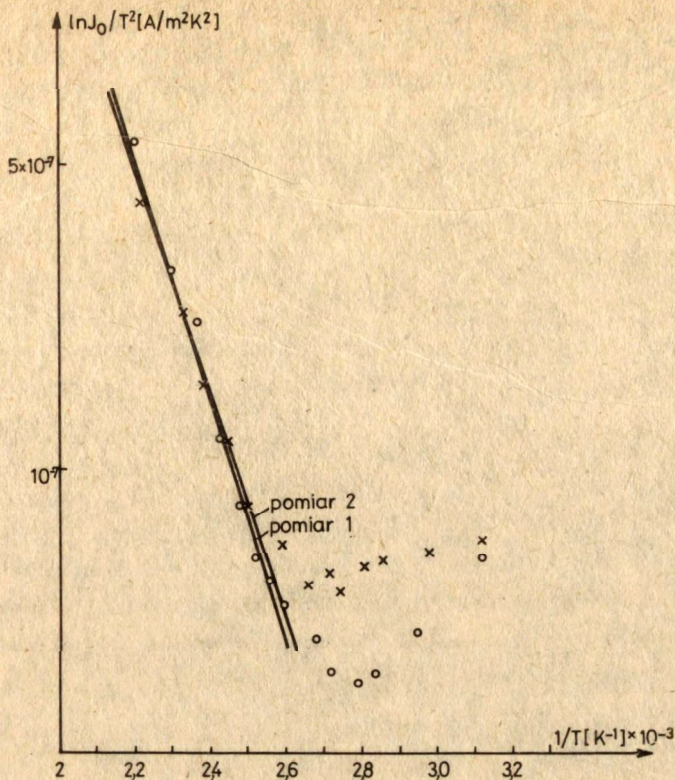


Rys. 21. Wykres zależności  $\ln I - V^{1/2}$  dla różnych temperatur

Wyniosła ona 0,5 V. Wartość ta jest zgodna z wartością obliczoną z pomiarów zależności pojemności warystora od przyłożonego napięcia stałego, przy wykorzystaniu parametru wielkości ziarna znalezionej według metody przedstawionej w rozdziale 8.1. Są to liczby nieco niższe od opisywanych w literaturze (rozdział 5) - różniące się od nich o dziesiątne części V. Te mniejsze wartości wysokości bariery potencjału mogą być przyczyną faktu, że badana próbka ma mniejszą nieliniowość ( $\alpha \approx 30$  w temperaturze pokojowej) niż próbki badane przez innych autorów ( $\alpha$  dochodzi do 50). Wynika stąd, że różnice nieliniowości są spowodowane różnicami wysokości i być może kształtu barier potencjału na granicach ziarn ZnO, które z kolei zależą od zastosowanego składu ceramiki oraz parametrów technologicznych wytwarzania.

Przeprowadzone badania zależności charakterystyki prądowo-napięciowej warystora od temperatury wskazują na zachodzenie zjawiska Schot-





Rys. 22. Wykres Richardsona dla badanego warystora MOV (dla dwóch niezależnych pomiarów)

tky'ego lub Poole'a-Frenkel jako mechanizmu transportu nośników w obszarze przed przebiciem charakterystyki I-V. Napięcie przebicia mierzone dla gęstości prądu  $10^{-8}$  A/m<sup>2</sup> w temperaturze pokojowej wynosi 158 V (rys. 16), a wartość ekstrapolowana do gęstości prądu  $10^{-7}$  A/m<sup>2</sup> wynosi 173 V, co przy średniej średnicy ziarna równej 10 μm, daje napięcie przebicia na granicę równe 1,73 V, a gdy przyjmujemy ziarno kuliste (rozdział 7.3) napięcie przebicia na granicę wynosi 2,95 V. Wartości te są zgodne z podawanymi w literaturze (rozdział 5), przy czym znów można zaobserwować jak ważną rolę odgrywa tutaj parametr średniej średnicy ziarna. Z wykresu 16 wynika, że napięcie przebicia wykazuje ujemny współczynnik zależności od temperatury, co jest zgodne z literaturą (rozdział 5).

Jak już opisano wcześniej, przy pomiarze charakterystyki I-V mierzono wartości prądów ograniczone do ok. 200 μA dla zapobieżenia samonagrzewaniu się próbki, co prowadziłoby do zniekształcenia wyników pomiarów i być może do degradacji charakterystyki warystora. Dlatego też nie uzyskano wystarczających danych do analizy mechanizmu transportu nośników



w obszarze przebicia. Z rys. 16 widać jednak, że krzywe I-V dla wyższych napięć zmierzają asymptotycznie do wartości o wiele mniej zależnych od temperatury, niż wartości dla niższych napięć. Jest to charakterystyczne dla zjawisk przewodnictwa w silnych polach i jest bardzo prawdopodobne, że dominującym mechanizmem przewodnictwa w tym obszarze jest tunelowanie.

Współczynnik nieliniowości  $\alpha$  (rys. 16) zmniejsza swoją wartość maksymalną, która przesuwana się również w kierunku wyższych prądów ze wzrostem temperatury. Jest to spowodowane wzrastającym udziałem prądu aktywowanego termicznie w całkowitym prądzie płynącym przez próbkę.

Z przeprowadzonych badań elektrycznych wynika, że czynnikiem powodującym powstawanie nieliniowych własności warystorów na bazie ZnO są bariery potencjału tworzące się na granicach ziarn ZnO o wysokości ok. 0,5 V. Transport nośników przez te bariery odbywa się drogą emisji termoelektronowej w obszarze niskich napięć (przed przebicciem) i prawdopodobnie tunelowania w obszarze przebiccia warystora. Mechanizm przejścia od jednego rodzaju transportu do drugiego, który zgodnie z literaturą [4, 26, 31, 32] powinien być związany z jakimś dodatkowym zjawiskiem, nie wynika bezpośrednio z badań.

## 9. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych obserwacji mikrostruktury stwierdzono, że na granicach ziarn ZnO w ceramicznym tworzywie warystorowym nie występuje ciągła, oddzielna faza międzyziarnowa (z wyraźnie zaznaczoną granicą). Jednak obecność zwiększonej koncentracji atomów dodatków w obszarach przygranicznych ziarn ZnO nie została wykluczona (ze względu na ograniczoną zdolność detekcji użytych urządzeń). Występowanie dodatków na granicach ziarn ZnO jest bardzo prawdopodobne ze względu na zaobserwowane modyfikacje struktury energetycznej w obszarach przygranicznych (bariery potencjału). Występowanie barier potencjału na granicach ziarn ZnO zostało potwierdzone przez przeprowadzone pomiary własności elektrycznych - zależności pojemności warystora od wielkości przyłożonego napięcia stałego oraz zależności charakterystyki prądowo-napięciowej od temperatury. Obliczona wysokość bariery potencjału wyniosła ok. 0,5 V. Znalaziono również wielkość koncentracji donorów w obszarze bariery - wyniosła ona ok.  $1,15 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Wartości te są zgodne z podawanymi w literaturze (rozdział 5). Występowanie barier potencjału powoduje nieliniowość charakterystyki warystora, jednak można się spodziewać, że zachodzą jeszcze dodatkowo inne zjawiska zwiększające wartość współczynnika nieliniowości. Stwierdzono, że w obszarze przed przebicciem charakterystyki-



ki I-V warystora MOV prąd jest aktywowany termicznie i spełnia prawo przewodnictwa poprzez zjawisko Schottky'ego lub Frenkel-Poole'a. W obszarze przebicia dominującą rolę odgrywa prawdopodobnie prąd tunelowania.

Przeprowadzone badania strukturalne sugerują, że jednym z istotniejszych czynników charakteryzujących warystor jako wyrób jest mikrostruktura tworzywa, a szczególnie stopień rozrostu ziaren ZnO oraz konfiguracja granic interziarnowych. Można przypuścić, że mechanizm przewodnictwa wymaga szerszej interpretacji w oparciu o model mikrostruktury idealnej tworzywa polikrystalicznego. Dalsze badania tych zagadnień są realizowane w Instytucie.

Autorzy pragną podziękować dr inż. W. Kamińskiemu za udostępnienie próbek do badań i pomoc w przeprowadzeniu pomiarów własności elektrycznych oraz dr A. Kamińskiej z Politechniki Wrocławskiej za pomoc w wykonywaniu badań mikrostruktury.

(tekst dostarczono 3.05.1983 r.)



LITERATURA

1. Auleytner K.: "Odgromniki" Warszawa, WNT (1980)
2. Avdeenko B.K.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 14 (6), 1162 (1978)
3. Balcerzak A.: Postępy techniki wysokich napięć, z. 4, 245 (1965)
4. Bernasconi J., Klein H.P., Knecht B., Strassler S.: J. Electron. Mater. 5 (5), 473 (1976)
5. Bernasconi J.: Solid State Commun. 21 (9), 867 (1977)
6. Bharat Bhushan, Subhash C. Kashyap, Chopra K.L.: J. Appl. Phys. 52 (4), 2932 (1981)
7. Clarke D.R.: J. Appl. Phys. 49 (4), 2407 (1978)
8. Clarke D.R.: J. Appl. Phys. 50 (11), 6829 (1979)
9. Eda K.: J. Appl. Phys. 49 (5), 2964 (1978)
10. Eda K.: J. Appl. Phys. 50 (6), 4436 (1979)
11. Eda K., Iga A., Matsuoka M.: J. Appl. Phys. 51 (5), 2678 (1980)
12. Einzinger R.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 52 (7), 244 (1975)
13. Einzinger R.: Appl. Surf. Sci. 1 (3), 329 (1978)
14. Emtage P. R.: J. Appl. Phys. 48 (10), 4372 (1977)
15. Hannay H.B. (red): "Semiconductors", Reinhold Publishing Corp. New York (1959)
16. Hozer L., Szymański A.: XXII Conf. on Porcelain, Karlove Vary, May 17-19 (1983)
17. Hozer L.: Praca dypl. w II M Pol. Warszawskiej (1982)
18. Iga A.: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1), 201 (1980)
19. Inada M.: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1), 1 (1978)
20. Inada M.: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (4), 673 (1978)
21. Inada M.: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (3), 403 (1980)
22. Kamiński W., Szymański A., Włosiński W.: Arch. Nauki o Mat. 1 (3), 129 (1980)
23. van Kemenade J.T.C., Eynthoven R.K.: J. Appl. Phys. 50 (2), 938 (1979)
24. van Kemenade J.T.C., Eynthoven R.K.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 55 (6), 329 (1978)
25. Kingery W.D., van der Sande J.B., Nitamura T.: J. Am. Ceram. Soc. 62 (3-4), 221 (1979)
26. Knecht B., Klein H.P.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 55 (6), 326 (1978)
27. Kolar D.: Synthetic Materials for Electronic - Proceed. of Int. Summer Scholl, Jachranka, 8-10 Oct. Warszawa, PWN (1981)
28. Levin E.M., Roth R.S.: J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, 68 (2), 197 (1964)
29. Levinson L. M., Philipp H.R.: J. Appl. Phys. 46 (3), 1332 (1975)
30. Levinson L. M., Philipp H.R.: J. Appl. Phys. 47 (3), 1117 (1976)
31. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: Appl. Phys. Lett. 33 (9), 830 (1978)
32. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: J. Appl. Phys. 50 (4), 2799 (1979)
33. Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y.: Jpn. J. Appl. Phys. 8, 1275 (1965)
34. Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y.: Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 39, 94 (1970)
35. Matsuoka M.: Jpn. J. Appl. Phys. 10, 736 (1971)



36. Miller C.A.: *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 4 (5), 690 (1971)
37. Morris W.G.: *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (7), 360 (1973)
38. Morris W.G.: *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (4), 926 (1976)
39. Mukae K., Tsuda K., Nagasawa I.: *J. Appl. Phys.* 50 (6), 4475 (1979)
40. Niedbalska A., Hozer L., Szymański A.: IMA Meeting, Varna (1982)
41. Philipp H.R., Levinson L.M.: *J. Appl. Phys.* 46 (7), 3206 (1975)
42. Philipp H.R., Levinson L.M.: *J. Appl. Phys.* 47 (3), 1112 (1976)
43. Philipp H.R., Levinson L.M.: *J. Appl. Phys.* 47 (7), 3177 (1976)
44. Philipp H.R., Levinson L.M.: *J. Appl. Phys.* 48 (4), 1621 (1977)
45. Philipp H.R., Levinson L.M.: *J. Appl. Phys.* 50 (1), 383 (1979)
46. Safronov T.M.: *J. Inorg. Chem.* 16 (3), 460 (1971)
47. Santhanam A.T., Gupta T.K., Carlson W.G.: *J. Appl. Phys.* 50 (2), 852 (1979)
48. Sato K., Takada Y., Maekawa H., Ototake M., Tominaga S.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (5), 909 (1980)
49. Schwing U., Hoffmann B.: *J. Appl. Phys.* 51 (8), 4558 (1980)
50. Selim F.A., Gupta T.K., Hower P.L., Carlson W.G.: *J. Appl. Phys.* 51 (1), 765 (1980)
51. Shirley G.G., Paulson W.M.: *J. Appl. Phys.* 50 (9), 5782 (1979)
52. Snow G.S., White S.S., Cooper R.A., Armijo J.R.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59 (6), 617 (1980)
53. Swit A., Pułtorak J.: "Przyrządy półprzewodnikowe", Warszawa, WNT (1976)
54. Szpor S.: "Ochrona odgromowa", Warszawa, WNT (1975)
55. Tymowski J.: "Materiały konstrukcyjne w budowie aparatury elektronicznej", Warszawa, WNT, (1978)
56. Vandamme L.K.J., Brugman J.C.: *J. Appl. Phys.* 51 (8), 4240 (1980)
57. Williams P., Krivanek O.L., Thomas G.: *J. Appl. Phys.* 51 (7), 3930 (1980)
58. Wong J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (8), 357 (1974)
59. Wong J.: *J. Appl. Phys.* 46 (4), 1653 (1975)
60. Wong J., Rao P., Koch E.: *J. Appl. Phys.* 46 (4), 1827 (1975)
61. Wong J.: *J. Appl. Phys.* 49, 4971 (1976)
62. Wong J.: *J. Appl. Phys.* 51 (8), 4453 (1980)
63. O'Bryan H.M., van Ufert L.G., Kolb E.D., Zydzik G.: *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (5-6), 269 (1978)
64. Patrz np. Pat. RFN nr: 1765244 (1968), 1961680 (1969), 2033850 (1970), 2061635 (1970), 2242621 (1972), 2345753 (1973), 2450108 (1974), 2514998 (1975), 2636954 (1976), Pat. USA 3, 999, 159 (1975)



## SPIS TREŚCI

|   | Str. |
|---|------|
| 1. Wstęp .....  | 5    |
| 2. Ogólna charakterystyka warystorów .....                                      | 5    |
| 2.1. Podstawowe definicje .....   | 5    |
| 2.2. Tworzywa warystorowe na bazie SiC .....                                    | 7    |
| 2.3. Tworzywa warystorowe oparte na ZnO .....                                   | 7    |
| 3. Wpływ składu i techniki wytwarzania warystorów MOV na ich<br>własności ..... | 9    |
| 4. Mikrostruktura tworzywa warystorowego na bazie ZnO .....                     | 11   |
| 5. Własności elektryczne ceramiki ZnO .....                                     | 15   |
| 6. Mechanizm przewodnictwa elektrycznego warystorów MOV .....                   | 18   |
| 7. Część doświadczalna .....  | 19   |
| 7.1. Metodyka badań .....   | 19   |
| 7.2. Wytwarzanie próbek .....   | 20   |
| 7.3. Badania mikrostruktury warystora MOV .....                                 | 21   |
| 7.4. Badania własności elektrycznych warystora MOV .....                        | 24   |
| 8. Dyskusja wyników .....   | 28   |
| 8.1. Badania mikrostruktury warystora MOV .....                                 | 28   |
| 8.2. Badania własności elektrycznych warystora MOV .....                        | 30   |
| 9. Podsumowanie .....   | 36   |
| Literatura .....  | 38   |







