

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

INTERPRETACJA PROCESU  
DEGRADACJI PARAMETRÓW  
ELEKTRYCZNYCH TWORZYWA  
WARYSTOROWEGO NA BAZIE  $ZnO$   
W WARUNKACH PRACY

1988

Zeszyt 24



INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Leszek HOZER

**INTERPRETACJA PROCESU  
DEGRADACJI PARAMETRÓW  
ELEKTRYCZNYCH TWORZYWA  
WARYSTOROWEGO NA BAZIE  $ZnO$   
W WARUNKACH PRACY**

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: doc.dr hab. **WIESŁAW MARCINIAK**  
Redaktor działowy zeszytu: prof. dr hab. **ANDRZEJ SZYMAŃSKI**  
Sekretarz redakcji: dr inż. **ŁUKASZ KACZYŃSKI**

Adres redakcji  
**Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych**  
**ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa**

Wszelkie prawa autorskie zastrzeżone  
PL ISSN 0208-0066

*Od redakcji*

*Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem pracy doktorskiej pod tym samym tytułem, której obrona odbyła się w maju 1987 r. w Instytucie Technologii Elektronicznej Wydziału Elektroniki Politechniki Gdańskiej.*

*W stosunku do pracy źródłowej zostały pominięte fragmenty obejmujące analizę danych literaturowych, dotyczące opisu mikrostruktury i własności elektrycznych warystorów z ZnO. Nie zostały także opisane badania technologiczne, które doprowadziły do wytworzenia próbek warystorów o wysokich własnościach użytkowych. Pominięcie tych fragmentów nie narusza jednak logiki kompozycji pracy, a informacje na te tematy można znaleźć w cytowanych, wcześniejszych pracach autora.*

#### Od autora

Panu prof. dr hab. Andrzejowi SZYMAŃSKIEMU, promotorowi mojej rozprawy doktorskiej, składam serdeczne podziękowania za merytoryczną opiekę w trakcie realizacji badań naukowych.

Dziękuję za poświęcenie czasu na częste dyskusje i za uwagi, które umożliwiały mi szersze spojrzenie na problemy własności materiałów, podsycały motywacje i chęć do prowadzenia pracy badawczej.

Dziękuję również Koleżankom i Kolegom z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych za pomoc przy wykonywaniu prac technologicznych i pomiarów.

Streszczenia	
1. Wprowadzenie .....	7
2. Własności ZnO i Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	8
2.1. Tlenek cynku .....	8
2.1.1. Adsorpcja tlenu na ZnO .....	9
2.2. Tlenek bizmutu .....	11
3. Tworzywo warystorowe z ZnO .....	13
3.1. Mechanizmy przewodnictwa elektrycznego warystorów MOV .....	19
3.2. Degradacja własności elektrycznych .....	22
4. Część doświadczalna .....	26
4.1. Wytwarzanie próbek .....	26
4.2. Zależność napięcia charakterystycznego od temperatury wygrzewania spieczonego warystora .....	27
4.3. Badania faz Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w tworzywie warystorowym .....	28
4.4. Badania stabilności warystorów MOV .....	29
4.4.1. Wpływ temperatury i napięcia na stabilność .....	30
4.4.2. Wpływ obróbki termicznej na stabilność .....	30
4.4.3. Obserwacje powrotu do charakterystyki wyjściowej .....	31
4.4.4. Pomiar degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia .....	34
5. Model mechanizmu degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej warystora w warunkach pracy .....	36
5.1. Dyskusja modeli prezentowanych w literaturze .....	36
5.2. Propozycja nowej interpretacji zjawiska degradacji .....	37
6. Dyskusja wyników i weryfikacja proponowanego modelu .....	44
7. Wnioski .....	54
Literatura .....	56

Leszek HOZER: "Interpretacja procesu degradacji parametrów elektrycznych tworzywa warystorowego na bazie ZnO w warunkach pracy"

Degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej warystorów z ZnO w warunkach pracy stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów badawczych tego materiału zarówno z teoretycznego, jak i z praktycznego punktu widzenia. Dotychczasowe próby wyjaśnienia mechanizmu tego zjawiska są kontrowersyjne, czego dowodem jest dyskusja w literaturze. Praca niniejsza podsumowuje dotychczasowe przemyślenia i badania autora na temat tego - szeroko już stosowanego na świecie - tworzywa ceramicznego III generacji.

W pierwszej części pracy przedstawiono krytyczny przegląd literatury światowej, dotyczącej warystorów z ZnO, ich własności elektrycznych, mikrostruktury, poglądów na mechanizm przewodnictwa elektrycznego i mechanizm degradacji charakterystyki I-V.

Przeprowadzono badania stabilności otrzymanych warystorów MOV, jej zależności od temperatury, napięcia i obróbki termicznej. Wykonano także badania powrotu charakterystyki I-V zdegradowanego warystora do własności wyjściowych oraz pomiary degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia.

Zaproponowano nową interpretację mechanizmu zjawiska degradacji, które zostało opisane jako wynik procesów adsorpcji i desorpcji tlenu na aktywnych dla przewodnictwa granicach ziarn ZnO-ZnO. Istotną rolę w procesie degradacji odgrywają zjawiska transportu jonów tlenu po granicach ziarn ZnO, zależnie od odmiany polimorficznej fazy międzyziarnowej  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dyskusja dotycząca wyników wykazała, że prezentowany model może wyjaśnić większość zjawisk związanych z degradacją warystorów MOV opisywanych w literaturze, a także wyniki własnych badań.

Leszek HOZER: "Interpretation of electrical properties degradation process of metal oxide varistors in operating conditions"

Current-voltage /I-V/ characteristic degradation of ZnO varistors in operating conditions is one of the main problems both from theoretical and practical points of view. Models presented till now are controversially discussed in literature. The present work summarizes author's researches on that III-generation ceramic material.

In first part of the article critical review of ZnO varistors electrical properties, microstructure, conduction and degradation mechanisms is presented.

Measurements of stability, it's temperature, voltage and heat-treatment dependence were conducted. Varistor rejuvenation and degradation in three-dimensional conductance directions are also examined.

The new interpretation of degradation mechanism is suggested. It is believed that degradation is caused by oxygen adsorption and desorption processes on active ZnO-ZnO grain boundaries.

The kind of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  intergranular phase polymorph plays an important part in oxygen ions transport along ZnO grain boundaries.

It is concluded that proposed model could explain most of MOV varistors degradation phenomena.

Лешек ХОЗЭР: "Интерпретация процесса деградации электрических параметров варисторной керамики на основе ZnO в режиме работы"

Деградация вольт-амперной характеристики варисторов из ZnO во время работы является в настоящее время одной из важнейших проблем как с теоретической, как и с практической точки зрения. В современной литературе существуют спорные объяснения этого явления. В данной работе собраны идеи и исследования автора на тему этой, широко уже применяемой в мире, керамики III генерации.

Первая часть работы это обсуждение опубликованных в мире данных касающихся варисторов из ZnO, их электрических свойств, микроструктуры, механизма электрической проводимости и механизма деградации характеристики I-V.

Проведены исследования стабильности полученных варисторов MOV, её температурной зависимости, напряжения и термической обработки. Выполнены тоже исследования восстановления исходных свойств характеристики деградированного варистора и измерения деградации для пространственных направлений проводимости.

Предложено новое объяснение механизма деградации, которая является результатом процессов адсорбции и десорбции кислорода на активных для проводимости границах ZnO-ZnO. Существенную роль в процессе деградации играют явления транспорта ионов кислорода вдоль границ зерен ZnO определены типом полиморфической фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Обсуждение результатов показывает, что предложена модель может объяснить так большинство описанных в литературе явлений связанных с деградацией варисторов MOV как и результаты выполненных автором исследований.

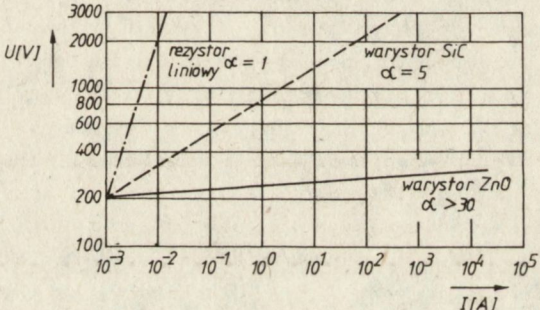


1. WPROWADZENIE

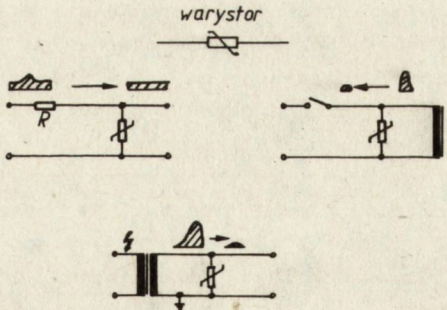
Warystory z ZnO /MOV - metal oxide varistors/ są przedstawicielami wyrobów wytwarzanych z ceramiki III generacji - bujnie rozwijającej się obecnie gałęzi tworzyw ceramicznych [1, 2]. W końcu lat sześćdziesiątych wytworzono spieki ZnO z niewielkimi dodatkami tlenków i innych metali o dużej nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej [3-5]. Pod tym względem charakterystyki prądowo-napięciowej, przy bardzo dużej wytrzymałości energetycznej, elementy MOV znacznie przewyższają warystory dotychczas produkowane - rys. 1.1.

W czasie pracy warystor jest poddawany długotrwałemu obciążeniu nominalnym napięciem stałym lub zmiennym, stanowiąc element bierny o bardzo dużej wartości /rzędu 10 MΩ / rezystancji. Zadaniem warystora jest niwelowanie incydentalnych przepięć, zagrażających elementom obwodu, dzięki szybkiemu spadkowi rezystancji do wartości rzędu 1 Ω - rysunek 1.2.

Warystory z tlenku cynku są obecnie często stosowane w elektronice, do ochrony diod, tranzystorów itp., jak również do ochrony uzwojeń transformatorów, silników, wszelkiego rodzaju styków [6-11]. Drugim ważnym działem, w którym są stosowane, jest energetyka, gdzie warystory MOV wykorzystuje się w konstrukcjach odgromników beziskiernikowych do ochrony linii przesyłowych [12-22]. Przykłady niekonwencjonalnych zastosowań to np. sterowanie wyświetlaczami z ciekłych kryształów [23, 24], ochrona przed skutkami impulsu elektromagnetycznego przy wyładowaniu jądrowym [25].



Rys. 1.1. Schematyczne porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych wcześniej produkowanych warystorów z SiC, z elementami MOV



Rys. 1.2. Działanie warystora - zmniejszanie skutków przepięć w obwodach elektrycznych

Dalsze prace w tej dziedzinie zmierzają do ulepszenia charakterystyki I-V warystorów, zwiększenia ich szybkości zadziałania i wytrzymałości energetycznej [26, 27]. Jednocześnie z pracami technologicznymi są prowadzone badania, mające na celu wyjaśnienie mechanizmu działania warystorów MOV. Jeden z najważniejszych kierunków tych prac zmierza do wyjaśnienia zjawiska niestabilności charakterystyki prądowo-napięciowej w warunkach pracy. Teoretyczne opracowania na ten temat zawierają jeszcze wiele nieścisłości. Interpretacji procesu degradacji charakterystyki I-V warystora poświęcono niniejszą pracę. Opierając się na danych doświadczalnych, przedstawiono własny model mechanizmu tych zjawisk, opisujący - jako przyczynę degradacji - adsorpcję i desorpcję tlenu w aktywnych dla przewodnictwa obszarach granic ziarn ZnO. Desorbowane - pod wpływem działania pola elektrycznego - jony tlenu mają zdolność przemieszczania się wzdłuż granic ziarn tlenku cynku i przez fazę międzyziarnową.

## 2. WŁASNOŚCI ZnO i Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

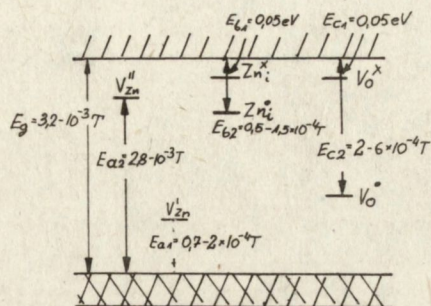
### 2.1. Tlenek cynku

Tlenek cynku jest głównym składnikiem tworzyw warystorowych. Krystalizuje on w heksagonalnej strukturze wurcytu o stałych sieciowych  $a=325,0$  pm i  $c=520,6$  pm;  $c/a=1,60$ . Stałe sieciowe ZnO zmieniają się wraz z wielkością odchylenia od stechiometrii w kierunku nadmiaru metalu - Zn<sub>1+x</sub>O. Temperatura topnienia ZnO wynosi 2248 K [28], przy czym już od ok. 1500 K staje się znacząca jego sublimacja.

Poglądy na temat rodzaju defektów punktowych dominujących w tlenku cynku są sprzeczne. Na rodzaj zdefektowania nie wskazuje jonowość wiązania, która wynosi 50-60% [29]. Przykładowo, pomiary rozkładu gęstości elektronowej [30] wskazują, że dominującym typem zdefektowania są międzywęzłowe jony cynku Zn<sub>1</sub> /notacja według Krögera i Vinka [31]/. Hagemark i inni [32-35] również popierają to stwierdzenie. Nie udowodniono jednak dotychczas, że dominującym typem zdefektowania nie są wakancje tlenowe - V<sub>O</sub>. Zarówno do połowy lat sześćdziesiątych [36], jak i obecnie prezentowane są oba poglądy [29]. Znane dotychczas równowagi defektowe zostały podane w obszernych monografiach [29, 36-38]. Pomiary ilości nadmiarowego cynku w Zn<sub>1+x</sub>O wykazały, że x waha się w granicach od zera do 0,07, w zależności od temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu [39]. Wielkość x rośnie wraz ze wzrostem temperatury i ze spadkiem ciśnienia tlenu. Badania dyfuzji cynku i tlenu w ZnO wskazują na stosunkowo niską jej energię aktywacji w obu przypadkach, jednak dane liczbowe są znów bardzo rozbieżne [40-42]. Oczywiście, w polikryształach obserwuje się znaczne zwiększenie szybkości dyfuzji - dzięki dyfuzji po granicach ziarn.

Tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu "n" - źródłem nośników są defekty punktowe. Z analizy równowag tych defektów [43] wynika, że punkt przecięcia się prostych przedstawiających stężenie elektronów i dziur w zależności od ciśnienia tlenu, czyli punkt, w którym przy jednakowych ruchliwościach powinno nastąpić przejście od przewodnictwa typu "n" do typu "p", przypada przy znacznie większym ciśnieniu tlenu niż punkt odpowiadający składowi stechiometrycznemu. Jest to zgodne z danymi doświadczalnymi wskazującymi, że bardzo trudno jest otrzymać przewodnictwo typu "p" w ZnO, zmieniając ciśnienie tlenu [44]. Z drugiej strony, wygrzewanie w parach cynku znacznie zwiększa przewodnictwo tlenku cynku.

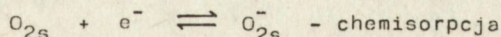
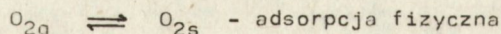
Szerokość przerwy energetycznej ZnO wynosi  $3,2 \times 10^{-3} \text{ eV}$  [36]. Położenie poszczególnych poziomów energetycznych, wprowadzonych do strefy wzbronionej poprzez obecność defektów punktowych, przedstawiono na rysunku 2.1. Widoczne jest, że położenia poziomów donorowych międzywęzłowego cynku i wakancji tlenowych są równoważne energetycznie. Rezystywność ZnO wynosi zwykle  $1-100 \Omega \text{ m}$ , co odpowiada koncentracji elektronów rzędu  $10^{21} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Ruchliwość Halla w temperaturze pokojowej wynosi ok.  $1,8 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$ . Przyjmuje się, że względna stała dielektryczna ZnO -  $\epsilon$  - równa jest 8,5 [45].



Rys. 2.1. Położenie poziomów energetycznych defektów punktowych w strefie wzbronionej ZnO

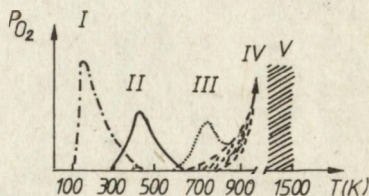
### 2.1.1. Adsorpcja tlenu na ZnO

Tlen ulega stosunkowo łatwej adsorpcji na powierzchni ZnO. Rozróżnia się trzy rodzaje adsorpcji o różnych energiach wiązania tlenu [46, 47] - rysunek 2.2. Ciepło adsorpcji fizycznej zawiera się w przedziale  $10-33 \text{ kJ/mol}$ , przy malejącym pokryciu /ang. - coverage/ powierzchni od  $\Theta = 8 \times 10^{-2}$  do  $3 \times 10^{-2}$ . Odwracalność i niewielkie ciepło reakcji są cechą szczególną "czystej" adsorpcji fizycznej, tylko z oddziaływaniami van der Waalsa. Żadne inne systematyczne badania tego rodzaju adsorpcji nie są znane w literaturze [46]. Badania chemisorpcji zaś są licznie prezentowane. W zakresie  $300-650 \text{ K}$  tlen jest chemisorbowany jako  $\text{O}_2^-$ , po przyłączeniu elektronu z pasma przewodnictwa.



Rys. 2.2. Zmiany ciśnienia tlenu wywołane termiczną desorpcją z powierzchni ZnO;  $dT/dt = 3,3 \text{ K s}^{-1}$

- I - tlen zaadsorbowany siłami van der Waalsa, "adsorpcja fizyczna",
- II - tlen zaadsorbowany z wymianą łańdunku z ZnO, "chemisorpcja",
- III - desorpcja tlenu związanego z ZnO,
- IV - sublimacja ZnO,
- V - wysokie temperatury obróbki cieplnej kryształu, według [47]



Göpel [48] określił, że maksymalne pokrycie powierzchni chemisorbowanym tlenem jest nie większe niż  $\Theta_{\text{maks.}} \leq 2,5 \times 10^{-4}$ , czyli o ok. 2 rzędy wielkości mniejsze niż przy adsorpcji fizycznej. Dla chemisorpcji tlenu na powierzchni ZnO istnieje bariera energetyczna -  $E_A$ . Lagowski i inni [49] zaproponowali model "aktywnych stanów powierzchniowych" chemisorpcji tlenu na ZnO. Wprowadzona została zależność na szybkość chemisorpcji - i:

$$i = k \bar{c}_e n_{O_2} N_D \exp /e_0 V_s / k_B T / \exp /-E_A / k_B T / \quad /2.1./$$

gdzie: k - przekrój czynny elektronu w stanie zaadsorbowanym,

$\bar{c}_e$  - prędkość termiczna elektronów przewodnictwa,

$n_{O_2}$  - gęstość pustych stanów powierzchniowych, czyli "pokrycie" zaadsorbowanego tlenu,

$N_D$  - koncentracja donorów wewnątrz ZnO,

$e_0 V_s$  - wysokość powierzchniowej bariery potencjału,

$k_B$  - stała Boltzmana.

Adsorpcja fizyczna jest traktowana jako pierwszy etap chemisorpcji. W celu przyjęcia elektronu z ZnO cząsteczka tlenu musi być aktywowana termicznie i  $\exp /-E_A / k_B T /$  wyraża prawdopodobieństwo tego procesu. Lagowski i inni opisywali, że proces chemisorpcji jest niezależny od orientacji kryształu. Według innych badaczy zależność taka jednak występuje [50, 51]. Ogrzewanie ZnO /rys. 2.2./ powoduje desorpcję chemisorbowanego tlenu z maksimum w temperaturze ok. 430 K. Göpel [48] proponuje, że desorpcja odbywa się z następującą szybkością -  $i_{\text{des}}$ :

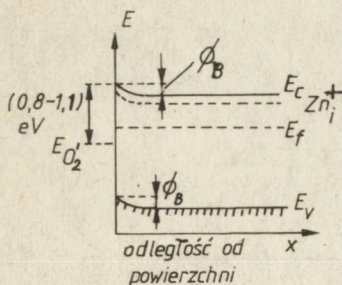
$$i_{\text{des}} = 1,4 \times 10^{13} n_{\text{ad}} \exp /-110 \pm 10 / RT / \text{ s}^{-1} \quad /2.2./$$

gdzie:  $n_{\text{ad}}$  - koncentracja zaadsorbowanego tlenu.

Zaadsorbowane cząsteczki tlenu  $O_2^-$  mogą reagować z defektami punktowymi ZnO, co powoduje ich dysocjację. Göpel [47, 48] stwierdził, że w temperaturach zbliżonych do pokojowej następują reakcje chemisorbowanego tlenu z wakancjami tlenowymi lub międzywęzłowymi jonami cynku. W wyższych temperaturach wbudowywanie się tlenu w strukturę następuje bezpośrednio z fazy gazowej.

Grunze i inni [52] pokazali, że wygrzewanie ZnO w tlenie  $/10^5 \text{ Pa}$ , 993 K, 24 h/ prowadzi do utworzenia bogatych w tlen warstw ZnO na wszystkich powierzchniach monokryształu.

Przepływ elektronów do chemisorbowanego na powierzchni ZnO tlenu powoduje powstawanie bariery potencjału. Sytuację taką w przypadku półprzewodnika typu "n" pokazuje rysunek 2.3.



Rys. 2.3. Powstawanie bariery potencjału na powierzchni ZnO

$E_{O_2}$  - poziomy energetyczne chemisorbowanego tlenu,

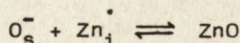
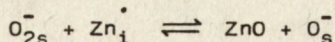
$E_c$  - dno pasma przewodnictwa,

$E_f$  - energia Fermiego,

$E_v$  - wierzchołek pasma walencyjnego,

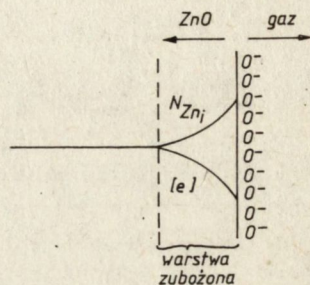
$\phi_B$  - wysokość bariery potencjału

Równocześnie tworzy się w tym obszarze silne pole elektryczne  $/10^5 - 10^6 \text{ Vcm}^{-1}/$  i na skutek jego oddziaływania może następować przepływ dodatnich jonów  $\text{Zn}_i^+$  do powierzchni, z utworzeniem  $\text{ZnO}$  [46, 53]:



/2.3./

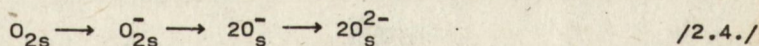
Wynikiem tych reakcji jest tworzenie się rozkładu koncentracji zjonizowanych donorów, jak to przedstawiono na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Rozkład koncentracji zjonizowanych donorów  $\text{Zn}_i^+$  i elektronów wywołany adsorpcją tlenu na powierzchni  $\text{ZnO}$ , według [46]

Mechanizmy transportu jonów i ich segregacji w obszarze bariery potencjału były badane przez Yana i innych [54-56]. Analiza teoretyczna uzasadniła powstawanie segregacji powierzchniowej pod wpływem oddziaływań elastycznych, elektrostatycznych i dipolowych. Powstawanie warstewki  $\text{ZnO}$  na ziarnach spiekane go tlenku cynku, na skutek dyfuzji jonów  $\text{Zn}$  do powierzchni i łączenia się z tlenem atmosferycznym, opisywane było również w pracy [43].

Uważa się, że w różnych temperaturach tlen ulega adsorpcji w różnych postaciach. W pracy [57] stwierdzono, że w temperaturze 373-453 K adsorbują głównie cząsteczki  $\text{O}_2$ , a powyżej 503 K - jony  $\text{O}^-$ . Kwan [58] podaje, że przy wzrastającej temperaturze chemisorpcja tlenu zachodzi w następującej sekwencji:



/2.4./

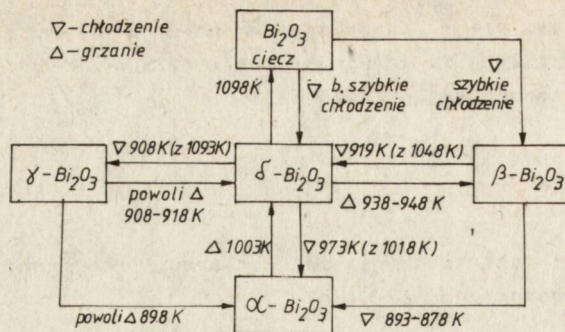
Cimino, Molinari i Cramarossa [44], badając przewodność i napięcie Seebecka proszków  $\text{ZnO}$ , zaobserwowali, że w wyniku adsorpcji tlenu powierzchnia tlenku cynku może wykazywać nawet przewodnictwo typu "p". Jest to jedna z nielicznych obserwacji tego typu przewodnictwa w  $\text{ZnO}$ .

## 2.2. Tlenek bizmutu

Jednym z głównych składników tworzyw warystorowych jest tlenek bizmutu -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Według Medernacha i Snydera [59] oraz Harwiga i Gerardsa [60], oprócz równowagowych faz  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , może on występować w dwóch odmianach metastabilnych  $\gamma$  i  $\beta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Schemat przemian fazowych czystego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  przedstawiono na rysunku 2.5. Tlenek bizmutu może również występować w postaci niestechiometrycznych  $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ :

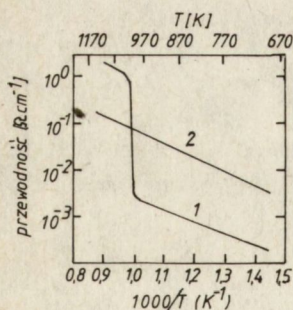
$\text{Bi}_2\text{O}_{2,75}$ ;  $\text{BiO}$  i mieszaniny  $\beta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_{2,5}$  [59, 61]. Levin i Roth [62] i Safronov i inni [63] podali dwuskładnikowe układy równowagi tlenku bizmutu z innymi tlenkami metali.



Rys. 2.5. Schemat przemian fazowych czystego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , według [59]

Wielu autorów opisywało duże wartości przewodnictwa jonowego - dla jonów tlenu - spieków  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  z tlenkami innych metali. Typowe zależności przewodności elektrycznej od temperatury dla czystego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i spieku z innym tlenkiem metalu przedstawiono na rysunku 2.6. W czystym  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w temperaturze ok. 1000 K /przy chłodzeniu/ następuje przemiana polimorficzna  $\delta \rightarrow \beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  i gwałtowny spadek przewodnictwa. W układzie z tlenkiem innego metalu faza wysokotemperaturowa jest stabilizowana i nie obserwuje się skoku przewodności. Stabilizację taką obserwowano w następujących układach:

- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$  /20-33 mol. %/ [64]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  /35-50 mol. %/ [65]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  /25-43 mol. %/ [66]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_5$  /M=V, Nb, Ta/ [67]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$  /1-10 mol. %/ [68]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  / $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ / [69]
- $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$  /30-70 mol. %/ [70]

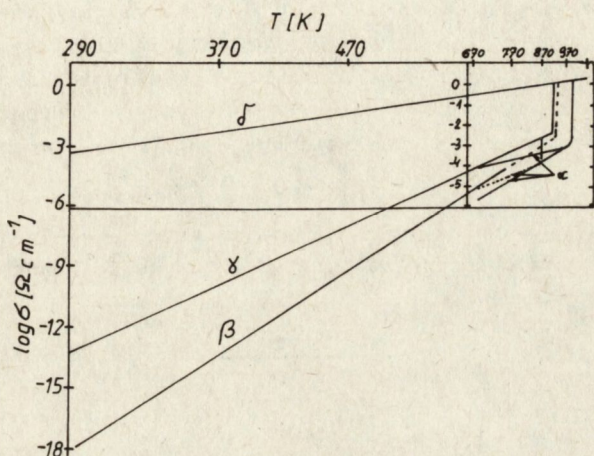


Rys. 2.6. Typowe zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury dla czystego  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  /krzywa 1/ i spieku  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  z tlenkiem metalu /krzywa 2/

Takahashi i Iwahara [71] sądzą, że następuje w tym przypadku stabilizacja fazy  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  o strukturze fcc typu fluorytu. Sieć ta zawiera dużą liczbę luk tlenowych - można to wyrazić wzorem  $\text{Bi}_4\text{O}_6 \square_2$ , gdzie  $\square$  - wakancja tlenowa. Jonowe liczby przenoszenia tych spieków -  $t_i = \delta_i / \delta_i + \delta_e$  //stosunek przewodnictwa jonowego do całkowitego/ - są większe niż 0,95.

Miyayama i inni [68, 72] twierdzą, że obecność  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  stabilizuje z kolei fazę  $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  o strukturze tetragonalnej.

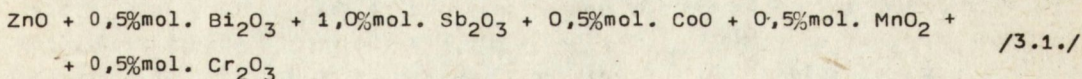
Przewodnictwo jonowe tego spieku jest przy optymalnej zawartości 4 mol. %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o około 2 rzędy wielkości większe niż przewodnictwo fazy  $\beta$  w czystym  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Harwig i Gerards [60] badali przewodnictwo faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w zakresie temperatur 673–1073 K. Stwierdzili oni, że faza  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w temperaturze większej niż 673 K charakteryzuje się przewodnictwem o około 3 rzędy wielkości większym niż fazy  $\gamma$  i  $\alpha$ . Tylko w fazie  $\alpha$  dominujące jest przewodnictwo elektronowe. Einzinger [73] na podstawie danych z tej pracy ekstrapolował wartości przewodnictwa faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  do temperatury pokojowej - rysunek 2.7. Przewodnictwo fazy  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jest w temperaturze pokojowej o 9 rzędów wielkości większe niż fazy  $\gamma$ . Podobne zależności można otrzymać na podstawie innych danych literaturowych.



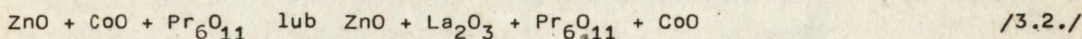
Rys. 2.7. Ekstrapolowane do temperatury pokojowej przewodnictwa faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , według [73]

### 3. TWORZYWO WARYSTOROWE Z ZnO

Tworzywo warystorowe z ZnO otrzymuje się przez spiekanie tlenku cynku z dodatkami tlenków innych metali. Podstawowy, stosowany najczęściej do dziś, skład zawiera [4]:



Wytwarzane są również warystory w układzie [74]:



Opisywany był także układ  $\text{ZnO} + \text{BaO}$  [75, 76]. W niezmiernie bogatej literaturze patentowej podaje się przykłady wytwarzania warystorów z zawartością niemal wszystkich tlenków metali [77].

Warystory są wytwarzane najczęściej konwencjonalną technologią ceramiczną obejmującą:

- mieszanie lub mielenie proszków w młynach kulowych,
- dodawanie plastyfikatora organicznego,
- prasowanie pastylek pod ciśnieniem 30–60 MPa,

- ewentualną kalcynację w temperaturze 870-1070 K,
- spiekanie w temperaturze 1370-1620 K, w atmosferze powietrza,
- nanoszenie elektrod /Ag, Al/ na powierzchnie czołowe,
- ewentualne wygrzewanie w temperaturze 770-970 K, w powietrzu,
- lutowanie wyprowadzeń,
- pokrywanie powłoką zabezpieczającą z tworzyw sztucznych.

W typowym układzie /3.1./ następuje spiekanie z fazą ciekłą, utworzoną po stopnieniu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  /temperatura topnienia odpowiednio 1090 i 928 K [28]/. Podejmowane były również próby wytwarzania warystorów metodą prasowania na gorąco /hot pressing/ [78, 79], czy spiekania proszków otrzymanych metodą zol-żel [80, 81].

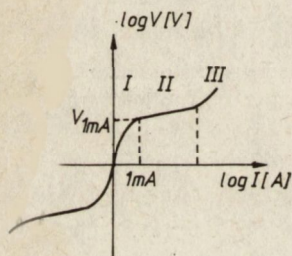
Własności elektryczne oraz wyniki badań mikrostruktury tworzyw warystorowych na bazie ZnO były opisywane w wielu artykułach źródłowych. Przegląd tych prac był przedstawiony na przykład przez Hozera i Szymańskiego [82]. Na rysunku 3.1. przedstawiono typowy przebieg charakterystyki prądowo-napięciowej /I-V/ warystora. Krzywą z rys. 3.1. opisuje empiryczne równanie:

$$I = C V^\alpha \quad /3.1./$$

gdzie:  $C = \text{const.}$ ,  $\alpha$  - współczynnik nieliniowości.

Współczynnik  $\alpha$  można obliczyć na podstawie znajomości dwóch punktów charakterystyki I-V według wzoru:

$$\alpha = \frac{\log I_2/I_1}{\log V_2/V_1} \quad /3.2./$$

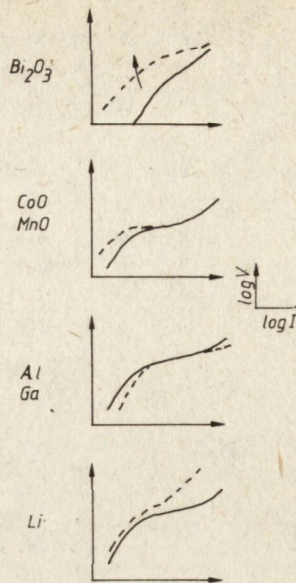


Rys. 3.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa warystora MOV  
 $V_{1\text{mA}}$  - napięcie charakterystyczne

Charakterystykę I-V warystora MOV można podzielić na trzy obszary /rys. 3.1./. Napięcie charakterystyczne  $V_{1\text{mA}}$  przyjmuje się przy umownej gęstości prądu, równej np. 1 mA/cm<sup>2</sup>. Dla  $V < V_{1\text{mA}}$  współczynnik  $\alpha$  rośnie od jedności do wartości maksymalnej, równej 20-60. Płynący wtedy prąd jest nazywany prądem upływowym. W obszarze II  $\alpha$  jest w przybliżeniu stały i ponownie maleje w obszarze III. Napięcie charakterystyczne warystora zależy liniowo od wielkości ziarna ZnO w ceramice i od grubości próbki, czyli jest liniową funkcją ilości granic ziarn. Wartość współczynnika nieliniowości zależy natomiast od własności pojedynczych granic ziarn, aktywnych w procesie przewodnictwa.

Dodatki poszczególnych tlenków metali wpływają na kształt charakterystyki I-V w sposób pokazany na rysunku 3.2. [83-86]. Dodatek Al w ilości 50-150 ppm powoduje wzrost prądu upływowego i obniżenie napięcia w III obszarze charakterystyki I-V [87-89]. Wpływ dodatków tlenkowych na własności elektryczne tworzyw warystorowych był rozważany we wcześniejszych pracach [86, 114, 115].





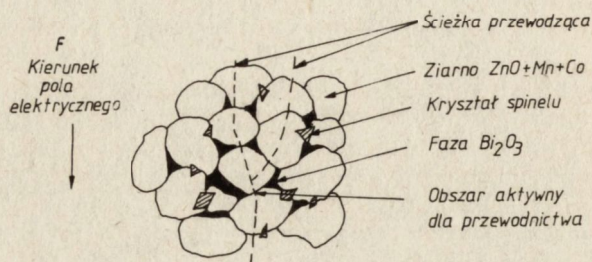
Rys. 3.2. Wpływ dodatków tlenkowych na kształt charakterystyki I-V warystora MOV

Wyniki pomiarów charakterystyki prądowo-napięciowej warystorów MOV wskazują na fakt, iż przewodnictwo tego tworzywa jest determinowane przez własności granic ziarn ZnO. Zostało to całkowicie potwierdzone przez pomiary pojedynczych granic ziarn w ceramice lub wytworzonych modelowo. Pojedyncze granice ziarn ZnO, mające własność nieliniowego przewodnictwa elektrycznego, będą odąd określane terminem "mikrowarystory".

Badania własności dielektrycznych warystorów z ZnO udowodniły, że na granicach ziarn tlenku cynku występują bariery potencjału, determinujące nieliniowe przewodnictwo elektryczne ceramiki. Na podstawie pomiarów całego elementu oraz pojedynczych mikrowarystorów stwierdzono, że wysokość takiej bariery potencjału wynosi 0,5-1,0 eV [90-96]. Mahan [90] opisywał możliwość występowania fluktuacji wysokości bariery potencjału wzdłuż granicy ziarna, o wielkości ok. 0,1 eV. Fluktuacje te mogą być spowodowane nierównomiernym rozmieszczeniem ładunku powodującego powstawanie bariery potencjału. Mogą one powodować, że wysokość bariery, określająca pojemność warystora /wartość uśredniona/, może różnić się od wysokości determinującej przewodnictwo elektryczne /wartość zależna od położenia/. Wielkość napięcia charakterystycznego na pojedynczej granicy ziarna przyjmuje się na poziomie 1,5-3,5 V [91-96]. Kemenade i Eijnthoven [97] oraz Einzinger [73, 98, 99] wykazali, że wartość  $V_{1mA}$  może zmieniać się nawet na długości pojedynczej granicy ziarna, zależnie od obecności fazy międzyziarnowej. Hozer i Szymański [82] pokazali, że w zależności od sposobu obliczania średniej średnicy ziarna ZnO w ceramice można otrzymać znaczące różnice w wielkości napięcia charakterystycznego pojedynczej bariery - otrzymano wartości od 1,73 do 2,95 V dla tego samego tworzywa. Wartość  $V_{1mA}$  zależy również od dystrybucji ziarn ZnO - obecność nielicznych dużych ziarn może znacznie zmienić wyniki obliczeń [100, 101].

Mikrostruktura tworzyw warystorowych zostaje ukształtowana w procesie spiekania i chłodzenia do temperatury pokojowej. Sposób rozmieszczenia poszczególnych składników i rodzaje utworzonych faz są niezwykle istotne, ze względu na

możliwość poznania mechanizmu działania warystora MOV i określenia roli poszczególnych składników. Ponieważ kształt charakterystyki prądowo-napięciowej warystora jest określony przez właściwości obszarów przygranicznych ZnO, w badaniach mikrostruktury szczególną uwagę zwraca się na ich charakter i na dyskusyjny fakt występowania fazy międzyziarnowej i jej struktury. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury ceramiki warystorowej, zgodne z ostatnimi wynikami badań, pokazano na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury tworzywa warystorowego. F - kierunek przyłożonego pola elektrycznego

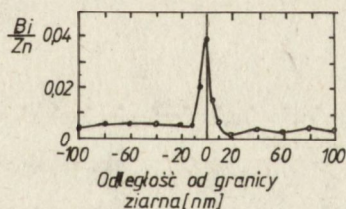
Główną fazę ceramiki stanowią oczywiście ziarna ZnO, zawierające rozpuszczone Co i na przykład Mn, w większości stykają się bezpośrednio ze sobą i tworzą granicę ZnO-ZnO. Sądzi się, że właśnie te granice ziarn są aktywne w procesie przewodnictwa i przez nie przebiegają ścieżki przewodzące. Na niektórych granicach ziarn i najczęściej na stykach trzech ziarn ZnO występuje nieprzewodząca, krystaliczna faza międzyziarnowa, której głównym składnikiem jest Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [116]. Faza ta zawiera rozpuszczone wszystkie zastosowane tlenki metali, może występować w różnych odmianach polimorficznych Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i najprawdopodobniej nie bierze udziału w przewodnictwie elektrycznym [103-106, 117]. Również na granicach ziarn ZnO występują kryształy o strukturze spinelu, o składzie Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, najprawdopodobniej nieaktywne elektrycznie.

Santhanam, Gupta i Carlson [107] dostarczyli dowodów na słuszność twierdzenia, że większość ziarn tlenku cynku styka się ze sobą bez pośrednictwa fazy międzyziarnowej. Hipotezy takie stawiali już wcześniej Morris [91] i Levine [108]. Autorzy pracy [107] wykorzystali metody pośrednie - selektywnego trawienia i bezpośrednie - obserwacji przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Stwierdzono, że faza międzyziarnowa, zawierająca jony Bi, występuje głównie na stykach trzech ziarn ZnO. Obserwacje granic, przy powiększeniach dochodzących do 100000 x, nie wykazały obecności obcej fazy o szerokości przekraczającej 2,5 nm. Nie stwierdzono obecności fazy amorficznej opisywanej przez Wonga [108].

Clarke [109, 110] prowadził obserwacje mikrostruktury produkowanych seryjnie warystorów firmy General Electric /GE-MOV<sup>TM</sup>/. W pracach wykorzystał on techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej i wysokorozdzielczej mikroanalizy elektronowej [111, 112]. Obserwacje złączy trzech ziarn ZnO potwierdziły wyniki opisywane wcześniej, zauważono jednakże, że istnieją podstawy do stwierdzenia, że w tym typie warystorów występują również fazy amorficzne.

Przeprowadzono statystyczną analizę występowania fazy międzyziarnowej na ok. 100 podwójnych granicach ziarn i stwierdzono jej obecność jedynie w kilku przypadkach. Wszystkie granice podwójne z fazą międzyziarnową były idealnie proste na długości kilku mikrometrów, a ich płaszczyzny były prostopadłe do płaszczyzny podstawowej heksagonalnej sieci ziarna ZnO. Faza międzyziarnowa miała stałą grubość na całej długości granicy. Stwierdzono, że fakt występowania fazy międzyziarnowej jest związany z morfologią najbliższego styku trzech ziarn ZnO, a więc z orientacją krystalograficzną granicy podwójnej. Kąty dwuścienne pomiędzy fazą międzyziarnową a ZnO, zmierzone w kilkudziesięciu punktach, wahały się w przedziale 12-85°. Na granicy z ciągłą fazą międzyziarnową kąt ten był zerowy. Powyższe fakty tłumaczą obserwacje Morrisa i Cahna [113], że charakterystyka prądowo-napięciowa nie zależy od ilości fazy międzyziarnowej. Faza ta grupuje się na stykach trzech ziarn ZnO, a ilość zajętych przez nią granic podwójnych jest statystycznie stała, a więc ilość granic nie zawierających tej fazy nie zmienia się. Na granicach ziarn ZnO, bez udziału fazy międzyziarnowej, zaobserwowano tylko niewielkie wzbogacenie w Bi, zgodnie z wynikami Kingery'ego [118] i Morrisa [91]. Wielkości koncentracji Bi sugerują raczej adsorpcję na granicy, a nie obecność dyskretnej warstwy.

Morris [91] stwierdził, że kąt dwuścienny, mierzony pomiędzy ZnO i Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nie wskazuje na możliwość zwilżania się tych faz. Potwierdzili to dla układu dwuskładnikowego Kingery i inni [118, 119], prowadząc obserwacje granic ziarn ZnO przy pomocy wysokorozdzielczego /powiększenia 500000 x/ skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego /STEM/. Wykazali oni obecność na granicy ziarna nieciągłych wydzielań, bogatych w Bi, o niezerowym kącie dwuściennym. Pomiędzy tymi wydzieleniami granica ziarna była jednakże wzbogacona w Bi na szerokości ok. 20 nm. Maksymalny stosunek liczby atomów Bi/Zn wynosił tam ok. 0,04 - rysunek 3.4.



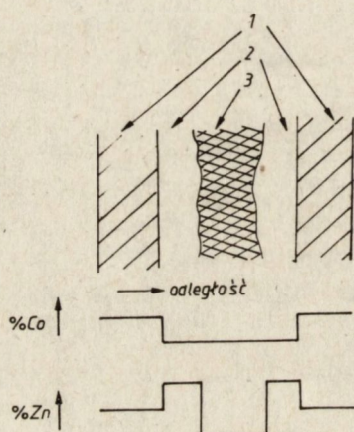
Rys. 3.4. Zmiany koncentracji Bi na granicy ziarna ZnO w obszarze nie zawierającym wydzielań obcych faz. Układ ZnO + 0,5 % mol. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. STEM

Badania mikrostruktury tworzyw warystorowych z dodatkami tlenków metali ziem rzadkich również wykazały brak obecności fazy międzyziarnowej na aktywnych w procesie przewodnictwa granicach ziarn ZnO [120]. Wyniki pracy [120] nie były zaskoczeniem, zważywszy, że tlenki metali ziem rzadkich nie tworzą fazy cieńszej w czasie spiekania, mając dużo wyższe temperatury topnienia.

Poglądy na temat mikrostruktury tworzyw warystorowych były również weryfikowane na podstawie badań układów modelowych zarówno mikrowarystorów w tworzywie polikrystalicznym, jak i pojedynczych złącz wytworzonych metodami nanoszenia cienkich warstw. Einzinger przedstawił wiele prac opisujących badania mikrowarystorów wydzielonych w tworzywie polikrystalicznym [73, 98, 99, 121-124].

Wielokrotnie stwierdzono występowanie granic ziarn ZnO bez udziału fazy międzyziarnowej. Granice te miały własność nieliniowego przewodnictwa, co wskazuje na zachowanie w czasie preparacji struktury granic, charakterystycznej dla tworzyw warystorowych.

Baumgartner i Einzinger [125] przedstawili bardzo interesującą hipotezę, wyjaśniającą strukturalne różnice pomiędzy granicami ZnO-ZnO w czystym tlenku cynku o liniowym przewodnictwie i tworzywie warystorowym. Przeprowadzili oni następujący eksperyment: pomiędzy polerowanymi płytkami ZnO z dodatkiem CoO była wygrzewana, w temperaturze 1270 K, sproszkowana mieszanina  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i spinelu  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ . Zgodnie z reakcjami opisywanymi przez Inadę [105] przy chłodzeniu następuje wtedy wydzielenie pirochloru i ZnO. Wydzielony tlenek cynku osadza się w postaci warstwy epitaksjalnej na podłożu ZnO + CoO. Ponieważ temperatura jest zbyt niska dla szybkiej dyfuzji CoO, można było ocenić grubość powstałej warstwy ZnO. Wynik doświadczenia przedstawiono schematycznie na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Epitaksjalna warstwa ZnO otrzymana w wyniku doświadczenia opisanego powyżej  
 1 - podłoże ZnO + CoO, 2 - epitaksjalna warstwa ZnO,  
 3 - skryształizowany pirochlor.  
 Przedstawiono również otrzymany rozkład koncentracji Co i Zn w próbce

Wysunięto wniosek, że takie warstwy epitaksjalne, o szerokości rzędu 20 nm, powstają w tworzywie warystorowym. Mają one odmienną strukturę /stechiometrię/ niż podłoże i są odpowiedzialne za powstawanie barier potencjału i nieliniowego przewodnictwa ceramiki. Badania tego zagadnienia są nadal prowadzone. Pozostaje do wyjaśnienia fakt nieobecności pirochloru na aktywnych dla przewodnictwa granicach ziarn ZnO.

Pomiary mikrowarystorów w tworzywie polikrystalicznym prowadzili również van Kemenade i Eijthoven [97, 126]. Za pomocą doświadczeń z EBIC /electron beam induced current/ wykazali oni, że granica ziarna jest niejednorodna. W różnych miejscach granicy ziarna wiązka elektronów wywoływała różne zmiany wielkości prądu czynnego.

<http://rcin.org.pl>

### 3.1. Mechanizmy przewodnictwa elektrycznego warystorów MOV

Na podstawie przedstawionych wyników badań własności elektrycznych warystorów MOV oraz wyników badań mikrostruktury wydaje się, że model mechanizmu przewodnictwa elektrycznego powinien wyjaśniać przede wszystkim:

- otrzymywanie warystorów o bardzo dużej wartości współczynnika nieliniowości  $\alpha$ ,
- zależność charakterystyki I-V od czynników zewnętrznych,
- zależność własności dielektrycznych od czynników zewnętrznych,
- model powinien być zgodny z wynikami badań mikrostruktury, dotyczącymi zwłaszcza obecności i roli fazy międzyziarnowej,
- rolę poszczególnych pierwiastków i faz w kształtowaniu nieliniowego przewodnictwa.

Stwierdzono, że bariery potencjału na granicach ziarn ZnO odgrywają decydującą rolę w powstawaniu nieliniowego przewodnictwa warystora. Kształt i zależność temperaturowa charakterystyki prądowo-napięciowej wskazują na występowanie co najmniej dwóch dominujących mechanizmów transportu nośników, poniżej i powyżej umownej wartości napięcia charakterystycznego.

Matsuoka [4] zakładając obecność fazy międzyziarnowej, w sposób ciągły otaczającej ziarna ZnO, proponował, że przez granicę ziarna płynie prąd limitowany ładunkiem przestrzennym, zmodyfikowany dzięki istnieniu dużej liczby poziomów pułpkowych w fazie międzyziarnowej. Gwałtowny wzrost prądu następuje przy napięciu wystarczającym do tego, aby ilość wstrzykiwanych nośników w warstwie międzyziarnowej przewyższała ilość nośników generowanych z pułapek.

Levinson i Philipp [127-129] zaproponowali model przewodnictwa warystora MOV, stanowiący proste zastosowanie zjawiska emisji Schottky'ego dla niskich napięć i tunelowania Fowler - Nordheim powyżej napięcia charakterystycznego. Przyjęli oni istnienie barier potencjału wewnątrz ziarn ZnO, otoczonych cienką warstwą międzyziarnową nie będącą izolatorem.

Eda [130] przyjął istnienie na granicach ziarn ZnO dwóch, przeciwsobnych barier Schottky'ego, oddzielonych warstwą międzyziarnową o szerokości mniejszej niż 50 nm. Elektrony zostają wstrzyknięte do warstwy międzyziarnowej /do stanów powierzchniowych/ z pasma przewodnictwa ZnO dzięki emisji termoelektronowej /niskie napięcia/ lub emisji polowej /wysokie napięcia/. Następnie, elektrony tunelują po zlokalizowanych poziomach pułpkowych. Po osiągnięciu stanów powierzchniowych z drugiej strony warstwy, elektrony znów tunelują /emisja polowa/ do pasma przewodnictwa ZnO - przy dużych napięciach - lub pokonują barierę, dzięki emisji termoelektronowej.

Vandanamme [131] przyjął, że na granicy ziarna ZnO występuje jedynie zakrzywienie pasm energetycznych, wywołane obecnością  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i innych dodatków, nie tworzących jednak oddzielnej warstwy międzyziarnowej. Autor ten założył, że transport nośników odbywa się w warystorze wzdłuż ścieżek, których długość jest w obszarze niskich napięć większa niż to wynika z podzielenia grubości próbki przez średnią wielkość ziarna /ścieżki są zakrzywione/. Przewodzenie następuje wtedy dzięki emisji termoelektronowej przez bariery, powiększonej przez czynnik obniżania barier większy niż w przypadku emisji Schottky'ego. Po przekroczeniu napięcia charakterystycznego prostują się powodując dalszy, szybki wzrost prądu.

Bernasconi i inni [132] udowodnili jednak, że bezpośrednio przejście od emisji termoelektronowej do tunelowania nie prowadzi do uzyskania - otrzymywanych w praktyce - bardzo dużych wartości współczynnika nieliniowości. W późniejszych pracach opisywano zwykle dodatkowe zjawiska powodujące nagły wzrost prądu po przekroczeniu napięcia charakterystycznego. Był to, przykładowo, fakt obniżenia się dna pasma przewodnictwa ZnO z jednej strony granicy ziarna, poniżej wierzchołka pasma walencyjnego z drugiej strony granicy. Zjawisko to powinno zachodzić dla napięć wyższych niż 3,2 V, przypadających na pojedynczą barierę potencjału.

Knecht [133] i Bernasconi [134] przyjęli istnienie na granicach ziarn ZnO cienkiej /10,0 nm/ warstwy międzyziarnowej, powodującej tworzenie się stanów powierzchniowych na powierzchni międzyfazowej. Obecność stanów powierzchniowych powoduje powstanie warstw zubożonego ładunku w obszarach przygranicznych ZnO, a więc powstanie barier potencjału. W niskich temperaturach / <100 K/ przewodnictwo następuje głównie przez "hopping" po zlokalizowanych stanach wewnątrz bariery potencjału oraz emisję termoelektronową. Powyżej  $V_{1mA}$  elektrony mogą tunelować z pasma walencyjnego w jednym ziarnie ZnO bezpośrednio do pasma przewodnictwa w drugim ziarnie /Bernasconi [134] założył tunelowanie z głębokich stanów powierzchniowych, co jest matematycznie równoważne/, pozostawiając za sobą zlokalizowane stany, które mogą być wypełnione z powrotem przez rekombinację. Zakłada się jednak, że rekombinacja jest bardzo wolna. Wtedy w obszarze złącza tworzy się warstwa inwersyjna i przy dalszym zwiększaniu napięcia bariera potencjału obniża się zgodnie z równaniem:

$$\phi_B = \phi_0 - V \quad /3.3./$$

Zjawisko to objawia się poprzez wzrost prądu przeskokowego na skutek zmniejszania się wysokości bariery. W wyższych temperaturach zakłada się wzrastający udział przewodnictwa aktywowanego termicznie.

Hoyer i Szymański [135, 136] sugerowali analogie pomiędzy mechanizmem nagłego wzrostu prądu w tworzywach warystorowych a mechanizmem przełączania, obserwowanym w niektórych szklach i kryształach [137, 138].

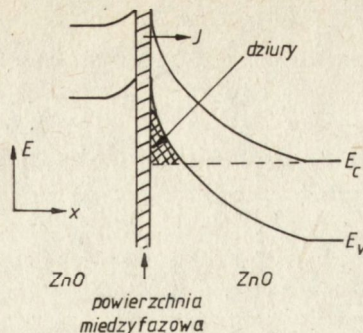
Hoyer i Gupta [139] zaproponowali, że nieliniowość charakterystyki I-V jest funkcją energetycznego i przestrzennego rozkładu stanów powierzchniowych na powierzchni międzyfazowej. Powyżej napięcia charakterystycznego ładunek stanów powierzchniowych wzrasta, powodując obniżenie się wysokości bariery potencjału i gwałtowny wzrost prądu. Emtage [140] podaje, że nagły wzrost prądu jest spowodowany wypełnieniem wszystkich stanów pułapkowych w warstwie międzyziarnowej.

Mahana i inni [93, 141, 142] przyjęli, że dodatkowym czynnikiem, powodującym nagłe zwiększenie się gęstości prądu, jest proces kreacji dziur przy granicy ziarna ZnO - rysunek 3.6.

Pomiędzy barierami Schottky'ego znajduje się cienka warstwa międzyziarnowa z dużą gęstością stanów pułapkowych. Przy niskich napięciach przewodnictwo zachodzi dzięki aktywacji termicznej. Po osiągnięciu - ściśle określonego przez Mahana - krytycznego napięcia  $V_C$  /przy założeniu stałej wysokości bariery  $\phi_B = 0,8$  eV/ następuje kreacja dziur:

$$eV_C = E_g - \phi_B = 3,2 - 0,8 = 2,4 \text{ eV} \quad /3.4./$$

gdzie:  $E_g$  - szerokość przerwy energetycznej ZnO.



Rys. 3.6. Model energetyczny struktury granicy ziarna ZnO  $V > V_{1mA}$  według [93]

Dziury wytwarzają dodatkowy, dodatni ładunek przestrzenny, powodujący zmianę kształtu bariery potencjału - staje się ona cieńsza. Prąd tunelowania w pasmie przewodnictwa ZnO osiąga wtedy duże wartości i staje się dominującym składnikiem przewodnictwa. Napięcie  $V_c$  jest różne /mniejsze/ od napięcia charakterystycznego  $V_{1mA}$  - jest to początek gwałtownego wzrostu prądu, podczas gdy  $V_{1mA}$  jest zdefiniowane empirycznie. Zależność I-V w tym modelu wyraża się wzorem:

$$I = I_0 S \exp \left[ \frac{\phi_B}{kT} \right] \Delta / V / \quad /3.5./$$

gdzie:  $I_0$  - const.,  $S$  - znormalizowany ładunek powierzchni międzyfazowej, zależny od napięcia,

$\Delta / V /$  - czynnik tunelowania,

$$\Delta / V / = \frac{1}{u} \int_0^{\phi_B} dE \exp \left[ \frac{E}{kT} \right] \exp \left[ -\frac{W}{E, V} \right] \quad /3.6./$$

$u$  - całka normalizująca

$$u = \int_0^{\phi_B} dE \exp \left[ \frac{E}{kT} \right] \exp \left[ -\frac{W}{E, \phi_B} \right] \quad /3.7./$$

$W/E, V /$  - prawdopodobieństwo przejścia przez barierę potencjału.

W miarę wzrostu napięcia i po wystąpieniu reakcji dziur /cieńsza bariera/ czynnik  $\Delta / V /$  rośnie gwałtownie, powodując dużą nieliniowość charakterystyki I-V.

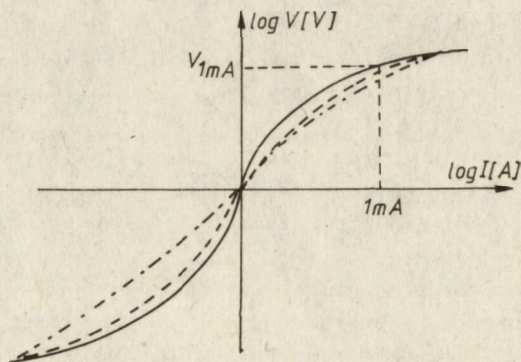
Mechanizm reakcji dziur nie został przez Mahana wyjaśniony, ale ich obecność została potwierdzona przez innych badaczy [143-146]. Pike [144] stwierdził, że tworzą się one dzięki jonizacji zderzeniowej, wywołanej przez elektrony przechodzące przez barierę potencjału.

Spośród przedstawionych prac właściwie żadna nie opisywała atomowego mechanizmu tworzenia się struktury energetycznej granicy ziarna ZnO. Jedynie Morris [91] i później Selim i inni [147] sugerowali, że przyczyną powstawania barier potencjału jest adsorpcja i dyfuzja jonów Bi. Ostatnio Einzinger [73, 98] zaprezentował oryginalny model powstawania barier potencjału w homozwiązku ZnO-ZnO. Złącza takie tworzą się podczas chłodzenia z temperatury spiekania.

W obecności dodatków tlenkowych w obszarze przypowierzchniowym następuje przesunięcie równowag defektów punktowych, w tym równowagi pomiędzy wakancjami tlenu i cynku. Ponadto, reakcje pomiędzy poszczególnymi fazami doprowadzają do utworzenia epitaksjalnej warstwy stechiometrycznego ZnO na powierzchni ziarna. Zgodnie z obliczeniami Einzingera tworzy się wtedy bariera potencjału o wymaganych parametrach. Jednak Mahan [38], opierając się na danych termodynamicznych Hagemarka [32-35], twierdzi, że dzięki mechanizmowi Einzingera można się spodziewać powstania barier potencjału jedynie o wysokości rzędu 0,1 eV, co jest niewystarczające. Rozbieżności te mogą więc wynikać z braku bardzo dokładnych danych termodynamicznych. Wpływ równowag defektowych ZnO, a zwłaszcza rola tlenu jest jednak istotna, co zostało ostatnio potwierdzone w pracach [148, 149]. Jest to zrozumiałe wobec faktu, że jakakolwiek obróbka cieplna tworzywa przy zmniejszonym ciśnieniu tlenu zmniejsza jego nieliniowość.

### 3.2. Degradacja własności elektrycznych

Element warystorowy, pracujący w obwodzie elektrycznym jest narażony na długotrwałe obciążenie napięciem stałym lub zmiennym /mniejszym od napięcia charakterystycznego/ oraz na krótkotrwałe, często powtarzające się impulsy przepięciowe. Warystory MOV poddane tego typu oddziaływaniom mogą ulegać degradacji, zmieniając swą charakterystykę prądowo-napięciową. Charakterystykę I-V zdegradowanego warystora, w porównaniu z początkową, przedstawiono na rysunku 3.7. W wyniku degradacji następuje wzrost prądu upływowego, co w czasie pracy powoduje zwiększenie wydzielanej mocy i w konsekwencji może doprowadzić do zniszczenia warystora na skutek jego samonagrzewania. Z tego względu ustalono, że dopuszczalne są zmiany napięcia charakterystycznego co najwyżej o 10%. Określone zostały graniczne warunki pracy dla każdego warystora [7-10]. Na podstawie rysunku 3.7. można opisać wielkość degradacji podając wielkość zmian napięcia na warystorze przy stałym prądzie lub zmian prądu pod stałym napięciem w ściśle określonych warunkach próby /temperatura, czas, rodzaj i wielkość obciążenia/. Zmiany charakterystyki I-V zachodzą w obszarze prądów o gęstościach mniejszych od 10-100 mA/cm<sup>2</sup> /obszar prądu upływowego/ i są coraz mniejsze dla większych gęstości prądu. Wysokoprądowa część charakterystyki I-V pozostaje nie zmieniona.



Rys. 3.7. Zmiany charakterystyki prądowo-napięciowej warystora MOV w wyniku obciążenia:

- prądem zmiennym
- · - · - · - prądem stałym lub impulsami jednokierunkowymi



Na podstawie danych literaturowych można wyszczególnić wiele własności związanych z degradacją warystorów MOV. W dalszej części pracy zostaną przedstawione wyniki własnych badań tworzyw warystorowych oraz propozycja nowej interpretacji mechanizmu zjawiska degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej warystora. Opracowany model będzie przedyskutowany w ten sposób, że przedstawione zostaną przykładowe wyjaśnienia obserwowanych własności warystorów z ZnO. W dalszej części tego rozdziału będą opisane dotychczas prezentowane w literaturze modele mechanizmu degradacji.

Nieliniowość charakterystyki I-V jest związana z obecnością barier potencjału na granicach ziarn ZnO i dlatego zjawiska degradacji wiąże się powszechnie ze zmianami tych barier.

1. Eda [150] podał, że przyczyną degradacji są ruchy jonów w fazie międzyziarnowej oraz w warstwie zubożonej, w kierunku prostopadłym do granicy ziarna. W warunkach oddziaływania prądem stałym następuje akumulacja anionów i kationów przy barierach potencjału po obu stronach fazy międzyziarnowej. Do jednej z barier jony dopływają z fazy międzyziarnowej, podczas gdy do drugiej - z ziarna ZnO /warstwy zubożonej/. Wobec różnej ruchliwości jonów następuje asymetryczna deformacja barier i degradacja. W przypadku oddziaływania prądem zmiennym, wypadkowe przesunięcie jonów jest zerowe /oddziaływanie symetryczne/. Jednak w warstwie zubożonej istnieje silne pole wewnętrzne i pole wypadkowe nie zeruje się - następuje symetryczny ruch jonów i deformacja obu barier potencjału. Eda rozważa także możliwość udziału ruchów jonów tlenu w procesie degradacji, ale odrzuca ją wobec faktu obserwacji takiego samego prądu TSC /thermally stimulated current/ w atmosferach tlenu i azotu. W swej późniejszej pracy Eda [83] uwzględnia już wyniki badań mikrostruktury, podkreślając, że degradacja zachodzi głównie na granicach ziarn zawierających fazę międzyziarnową. Z obliczeń zaproponowanego układu zastępczego wynika, że następują wtedy zmiany charakterystyki całego warystora.

2. Einzinger [73, 99, 124] nie sprecyzował wprawdzie swojego poglądu na mechanizm degradacji, ale utrzymuje, że zjawisko to jest związane z ruchem jonów w fazie międzyziarnowej oraz ze stopniem utlenienia granic ziarn ZnO.

3. Hayashi i inni [151] podali własny model struktury energetycznej granicy ziarna ZnO w tworzywie warystorowym, opierając się na badaniach własności dielektrycznych i pomiarach prądu TSC. Według tych autorów degradacja zachodzi w dwóch etapach - w pierwszym następuje obniżenie wysokości i szerokości bariery potencjału, a w drugim zmniejsza się szerokość bariery. Opisywane są tylko zmiany przy oddziaływaniu prądem stałym. Następuje wtedy ruch jonów w warstwie zubożonej i ich gromadzenie się na granicy ziarna.

4. Moldenhauer i Bather i inni [152, 153] podają dane ilościowe zależności czasowych i temperaturowych procesów degradacji i powrotu. Sugerują oni, że przyczyną degradacji jest ruch jonów /niezidentyfikowanych/ w warstwie zubożonej ZnO. Ruch jonów jest spowodowany przez pole elektryczne - skutkiem jego jest powstający gradient potencjału chemicznego, skierowany przeciwnie do ru-

chu. Względna zmiana napięcia przy stałym prądzie w czasie  $dD/dt = I U/Udt$  wyraża się wzorem:

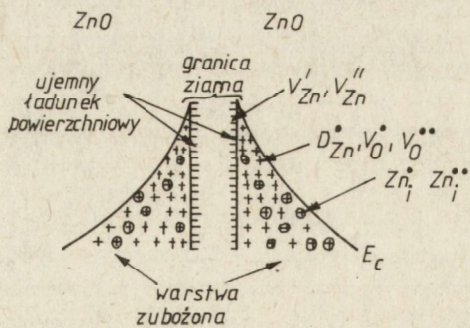
$$dD/dt = 2 K/T / \sinh \left/ \frac{eF}{2kT} - \frac{a'D}{kT} \right/ \quad /3.8./$$

gdzie:  $K/T = g \lambda \omega_0 N_0 \exp \{-E/kT\}$ ,  $\lambda$  - średnia odległość przeskoku jonu w sieci krystalicznej,  $g$  - współczynnik proporcjonalności,  $\omega_0$  - częstotliwość przeskoków,  $N_0$  - gęstość defektów,  $E$  - suma entalpii tworzenia defektów oraz różnicy maksymalnej i minimalnej entalpii jonu w sieci kryształu.  $eF/2kT$  - zmiana entalpii  $E$  pod wpływem pola elektrycznego  $F$ ,  $a'D/kT$  - zmiana entalpii  $E$  wskutek powstającego gradientu potencjału chemicznego,  $a'$  - współczynnik proporcjonalności.

Przy wyprowadzeniu powyższego wzoru został pominięty wpływ lokalnych gradientów temperatury oraz oddziaływania z wiatrem elektronowym [154]. W czasie pracy warystora zachodzą równocześnie procesy degradacji i powrotu do charakterystyki wyjściowej - przeciwstawne czynniki w równaniu 3.8. Ruch jonów odbywa się w kierunku prostopadłym do granicy ziarna ZnO.

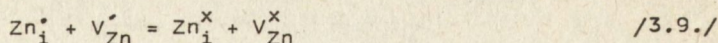
5. Sato i inni [155-157] przedstawili odmienny model mechanizmu degradacji, opierający się na zjawiskach pułapkowania nośników. Zakładają oni istnienie poziomu pułapkowania elektronów w przerwie energetycznej ZnO. W czasie oddziaływania degradującego następują zmiany koncentracji pułapkowanych elektronów, powodując asymetryczne zmiany barier potencjału po obu stronach granicy ziarna. Występowanie po degradacji udarowej dwóch pików prądu TSC o przeciwnych znakach wyjaśnia się zjawiskiem dryfu elektronów kolejno w obu warstwach zubożonych.

6. Gupta i Carlson [158-161] zaprezentowali ostatnio model, w którym opisują ruch międzywęzłowych jonów  $Zn_i^+$  w ZnO jako przyczynę degradacji. W warstwie zubożonej istnieją dwa rodzaje dodatnich jonów - niezdolne do ruchu jonów trójwartościowe  $/Bi, Sb/$  i ruchliwe jony międzywęzłowe  $Zn_i^+$ . Ładunek donorów jest skompensowany przez obecność wakancji  $V_{Zn}^+$  i  $V_{Zn}^{++}$  na powierzchni międzyfazowej - - rysunek 3.8. Podczas chłodzenia po spiekaniu warstwa przygraniczna zostaje niemal całkowicie pozbawiona jonów  $Zn_i^+$ . Dalej od granicy jony te pozostają zamrożone w strukturze. Niewielkie, pozostałe przy granicy ilości międzywęzłowego cynku mogą stosunkowo łatwo poruszać się - są one bezpośrednią przyczyną

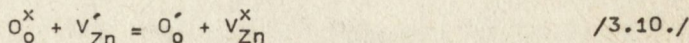


Rys. 3.8. Schematyczny model rozmieszczenia ładunków na granicy ziarna ZnO w tworzywie warystorowym, według [160]

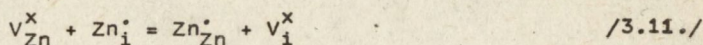
degradacji. Pod wpływem pola elektrycznego, szczególnie w podwyższonej temperaturze, jony te przemieszczają się do granicy ziarna i tam ulegają dejonizacji:



W ten sposób, dzięki neutralizacji ładunku, następuje sukcesywne obniżanie się wysokości bariery potencjału. Przy oddziaływaniu prądem zmiennym następuje symetryczna degradacja obu barier potencjału. Po odłączeniu pola elektrycznego dochodzi do powtórnej jonizacji atomów  $\text{Zn}_i$  i ich powrotu do warstwy zubożonej. Wygrzewanie w temperaturze 870-1070 K powoduje wzrost stabilności na skutek usuwania jonów  $\text{Zn}_i^+$  z warstwy zubożonej. Zachodzi wtedy szybka dyfuzja tlenu po granicach ziarn  $\text{ZnO}$ , powodująca następujące reakcje:



Powstaje gradient potencjału chemicznego i dyfuzja  $\text{Zn}_i^{\bullet}$  do granicy ziarna, przyspieszona w wysokiej temperaturze. Następnie:



Usunięcie donorów z warstwy zubożonej i akceptorów z powierzchni międzyfazowej powoduje zmniejszenie wysokości bariery potencjału i spadek napięcia charakterystycznego. Temperatura wygrzewania musi być optymalizowana, w zależności od składu i procesu wytwarzania. Wygrzewanie powinno prowadzić do całkowitego usunięcia jonów  $\text{Zn}_i^+$ , ale temperatura nie może być za wysoka, gdyż powodowałoby to tworzenie i zamrażanie nowych jonów  $\text{Zn}_i^+$  w warstwie zubożonej.

7. Philipp i Levinson [162] uważają, że degradacja polem elektrycznym jest tylko szczególnym przypadkiem ogólnych zjawisk degradacji pod wpływem różnych czynników. Podobne zmiany charakterystyki I-V uzyskuje się na skutek innych oddziaływań:

- chemicznych /zmiana składu tworzywa/,
- technologicznych /przygotowanie tworzywa/,
- atmosfera w czasie wygrzewania i pracy warystora,
- chłodzenie,
- ciśnienie zewnętrzne.

Z powodu oddziaływania wielu różnych czynników, ocena przewidywanej trwałości warystora - tylko na podstawie badań elektrycznych /zależność Arrheniusa/ - może prowadzić do fałszywych wniosków.

Wynika z tego również, że obecnie niemożliwy jest uniwersalny, matematyczny opis procesu degradacji.

8. Takahashi i inni [163] uważają, że procesy degradacji zachodzą pod wpływem ruchu atomów /jonów/ tlenu w ceramice. Autorzy ci nie omawiają jednak dokładnie mechanizmu tego zjawiska.

#### 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Realizacja celu niniejszej pracy wymagała wytworzenia własnych próbek warystorów z ZnO. Jednocześnie okazało się, że bezpośrednio powtarzanie danych literaturowych na temat technologii nie przyczynia się do uzyskania obiecujących wyników.

W tej sytuacji podjęto badania wpływu składu chemicznego oraz parametrów technologicznych na własności warystorów [114, 115]. Przeprowadzono również pomiary wskazujące na zgodność własności wykonanych próbek z danymi literaturowymi [82, 164]. Zaproponowano do badań tworzywo o najlepszych własnościach. Następnie wykonano pomiary stabilności, pozwalające na zaproponowanie nowej interpretacji mechanizmu degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej warystorów w warunkach pracy.

##### 4.1. Wytwarzanie próbek

Podstawowymi surowcami użytymi do wytwarzania warystorów były:

- ZnO cz.d.a. produkcji REACHIM /ZSRR/, o średniej wielkości ziarna  $\bar{D} = 1,17 \mu\text{m}$ , zawierający więcej niż 99,5% ZnO;
- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  cz. produkcji POCh Gliwice, o średniej wielkości ziarna  $\bar{D} = 9,25 \mu\text{m}$ ;
- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  cz. - POCh Gliwice,  $\bar{D} = 1,27 \mu\text{m}$ ;
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cz. - POCh Gliwice,  $\bar{D} = 1,40 \mu\text{m}$ ;
- $\text{Co}_3\text{O}_4$  cz. - POCh Gliwice,  $\bar{D} = 1,57 \mu\text{m}$ ;
- CoO - FP "TEWA", zawierający ok. 3% tlenu nadmiarowego,  $\bar{D} = 1,40 \mu\text{m}$ .

Proszki ZnO i tlenku kobaltu były odważane w odpowiednich proporcjach na wadze analitycznej z dokładnością do 0,01 g. Mieszanie prowadzono w młynku kulowym z wykładziną polietylenową /kule z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / przez 90 min w wodzie destylowanej. Niektóre mieszaniny sporządzało również ręcznie - "na sucho" w moździerzu porcelanowym; czas mieszania ok. 60 min. Mieszanina była kalcynowana w temperaturze 973 K przez 4 h w powietrzu, w postaci brykietów sprasowanych w formie stalowej  $\varnothing 40 \text{ mm}$ , pod ciśnieniem 10 MPa. Kalcynowane brykiety rozdrabniano w moździerzu porcelanowym, dodawano pozostałe składniki i ponownie mielono. Następnie prasowano "pastylki" dwustopniowo w formie stalowej  $\varnothing 20 \text{ mm}$  pod ciśnieniem 35 MPa. Masa pastylek wynosiła zwykle 1,3-2,3 g. Jako środka poślizgowego do prasowania dodawano do mieszaniny 8% wag. wody destylowanej lub 8% wag. alkoholu poliwinylowego /roztwór 5%/. Sprasowane kształtki były następnie wypalane w piecu silitowym w temperaturze 1470 K przez 2 h w atmosferze powietrza. Podczas spiekania pastylki umieszczono w tyglach z ceramiki korundowej, w zasypce z ZnO.

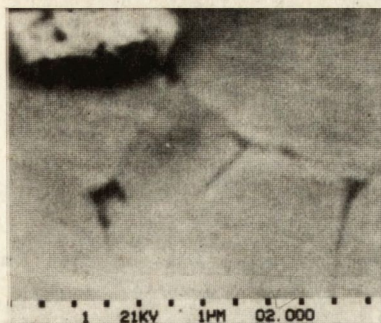
Po ostudzeniu na powierzchni czołowe pastylek nanoszono elektrody srebrne metodą napyłania próżniowego pod ciśnieniem ok.  $10^{-3} \text{ Pa}$ .

Do badań stabilności wybrano następujący skład tworzywa:

$\text{ZnO} + 1,8\% \text{ mol. Bi}_2\text{O}_3 + 0,8\% \text{ mol. Sb}_2\text{O}_3 + 0,7\% \text{ mol. Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ mol. CoO} /4.1./$

Po spieczeniu otrzymano próbki o gęstości /mierzonej metodą hydrostatyczną/  $5,45 \text{ g/cm}^3$ . Współczynnik nieliniowości  $\alpha$  w zakresie 0,1-1 mA wynosił 40-50, a napięcie charakterystyczne  $V_{1\text{mA}}/\text{mm} - 220-250 \text{ V}$ . Na rysunku 4.1. pokazano mikrostrukturę przełomu oraz mikrostrukturę powierzchni polerowanej próbki warystora.

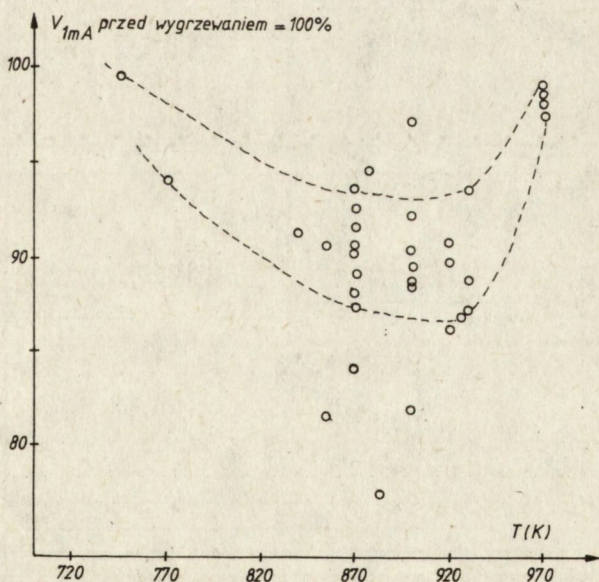
Średnia średnica ziarna ZnO wynosiła ok.  $9 \mu\text{m}$ .



Rys. 4.1. Mikrostruktura tworzywa warystorowego na bazie ZnO  
 a/ powierzchnia polerowana, SEM x 10000  
 b/ przełom, SEM x 1800

#### 4.2. Zależność napięcia charakterystycznego od temperatury wygrzewania spieczonego warystora

W celu poprawienia stabilności warystory wygrzewano w temperaturze 720–970 K. Obróbkę cieplną prowadzono przed naniesieniem elektrod. W przypadku wygrzewania elementów z elektrodami musiały być one powtórnie nanoszone. Po wygrzewaniu /w powietrzu przez 0,5 h/ obserwowano zmiany napięcia charakterystycznego próbek. Zostało to przedstawione na rysunku 4.2. Widoczne jest przyjmowanie wyraźnego minimum w zakresie 870–920 K przy ok. 10% spadku napięcia  $V_{1mA}$ .

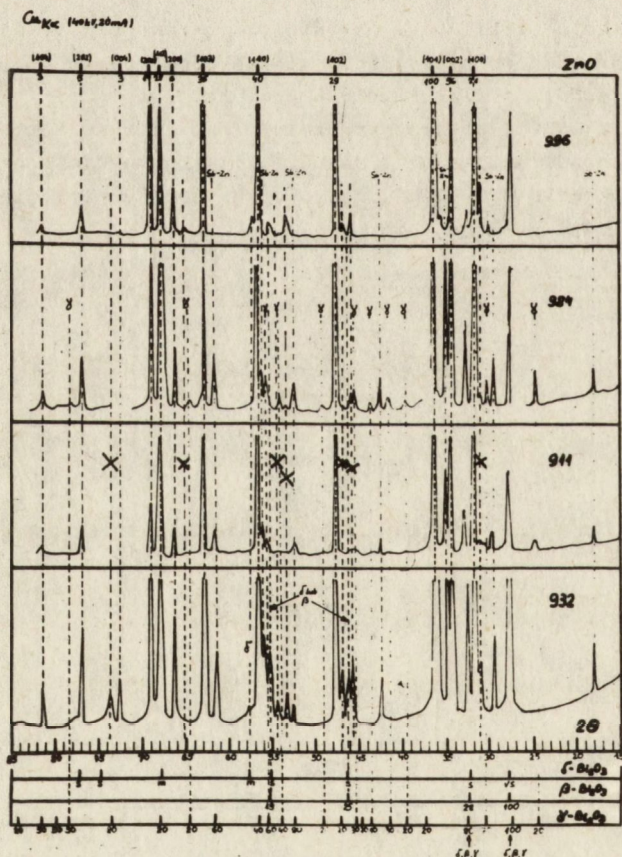


Rys. 4.2. Wpływ temperatury wygrzewania warystorów z ZnO na ich napięcie charakterystyczne. Oznaczono wartości procentowego spadku napięcia względem napięcia zmierzonego przed wygrzewaniem

### 4.3. Badania faz $\text{Bi}_2\text{O}_3$ w tworzywie warystorowym

Zgodnie z danymi literaturowymi tlenek bizmutu, występujący jako faza nie-dzielnikowa w tworzywach warystorowych, ulega przemianom polimorficznym przy wygrzewaniu spieczonych elementów. Wykonano badania rentgenowskie tych przemian zachodzących w wytworzonych w niniejszej pracy próbkach. Do pomiarów wykorzystano dyfraktometr DRON 3 /promieniowanie  $\text{Cu}_K\alpha$ ,  $\lambda = 154,050 \text{ pm}$ . Badaniom poddano próbki nie wygrzewane oraz wygrzewane w temperaturach 870 i 930 K. Dodatkowo, wykonano próbkę z tworzywa nie zawierającego  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  w celu eliminacji refleksów pochodzących od kryształów spineli. Znajdując refleksy nie obecne na dyfraktogramie tej próbki, a obecne na pozostałych dyfraktogramach, uznawano je za pochodzące od kryształów spinelu. Wyniki analizowano na podstawie danych zawartych w pracach [59, 61].

Rozróżnienie metastabilnych faz  $\delta$  i  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  było w tych badaniach niemożliwe, ze względu na niewielkie odległości katowe. Najsilniejsze refleksy wszystkich faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  znajdują się w zakresie niskich kątów i praktycznie pokrywają się ze sobą. Odróżnienie  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jest już znacznie łatwiejsze, ze względu na większą liczbę refleksów tej fazy. Na rysunku 4.3. przedstawiono zebrane cyfra-

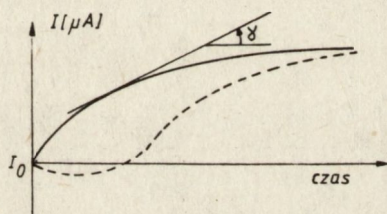


Rys. 4.3. Dyfraktogramy spieków tworzywa warystorowego. 996 - próbka nie zawierająca  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 984, 911, 932 - próbki wygrzewane odpowiednio w temperaturach 930 K, 870 K i nie wygrzewane <http://rcin.org.pl>

ktogramy wszystkich badanych próbek. Pokazano również położenia refleksów trzech faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZnO}$  z danych literaturowych. Występowanie fazy  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  zostało wykluczone. Z rysunku wyraźnie wynika, że po spieczeniu fazą międzyciarnową stanowi faza  $\delta$  lub  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Ulega ona przemianom w  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  po wygrzewaniu warystora. Przemiana ta zachodzi częściowo w temperaturze 870 K i całkowicie w 930 K. Na przedstawionych dyfraktogramach nie udało się zidentyfikować kilku refleksów oznaczonych krzyżykami.

#### 4.4. Badania stabilności warystorów MOV

Za podstawowe kryterium oceny stabilności warystorów przyjęto wielkość zmian prądu płynącego przez warystor pod stałym napięciem. Pomiar w podwyższonych temperaturach wykonywano po umieszczeniu próbki w suszarce powietrznej SUP 3. Wzrost prądu rejestrowano zwykle do wartości prądu nie przekraczającej 200  $\mu\text{A}$ , gdyż wyższy prąd powoduje już znaczące samonagrzewanie się próbki. Sposób obserwacji zjawisk degradacji warystora pod stałym napięciem ma tę zaletę, że odzwierciedla warunki panujące podczas rzeczywistej pracy warystora w obwodzie elektrycznym. Ze względu na fakt, że nie jest znana dokładna postać zależności czasowej wzrostu prądu, konieczne stało się określenie kryteriów porównywania poszczególnych próbek. Przykładowe przebiegi zmian prądu w czasie pod stałym napięciem przedstawiono na rysunku 4.4. Jak wynika z rysunku początkowy wzrost prądu jest często stosunkowo szybki, po czym szybkość ta maleje, stabilizując się po ok. 1-2 h.



Rys. 4.4. Przykładowe przebiegi czasowe zmian prądu płynącego przez warystor pod stałym napięciem. Linia przerywaną oznaczono przebieg zmian prądu z okresem inkubacji

Jako kryterium porównań próbek przyjęto współczynnik proporcjonalny do szybkości wzrostu prądu, obliczany przy założeniu liniowej zależności czasowej:

$$a_{t_1-t_2} = \frac{I_{t_2} - I_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad / \mu\text{A/h} / \quad / 4.2. /$$

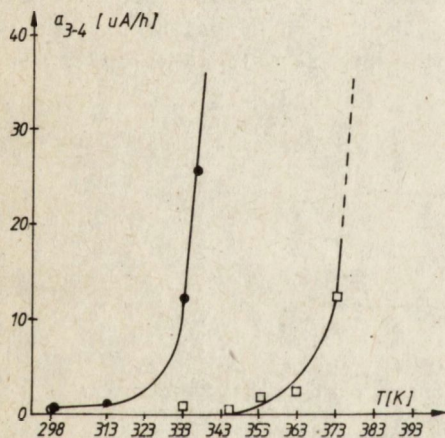
gdzie:  $I_{t_2}$ ,  $I_{t_1}$  - wartości prądu w  $\mu\text{A}$ , odpowiednio po czasie  $t_2$  i  $t_1$  /h/.

Za miarę stabilności warystorów przyjęto współczynnik  $a_{3-4}$ . Współczynnik ten nie jest wartością minimalną, ale może służyć do porównywania próbek znacznie różniących się stabilnością. Ponadto, skraca się znacznie czas trwania pojedynczego pomiaru. W przypadku gdy obliczony współczynnik  $a_{3-4}$  jest równy zero /w praktyce wzrost prądu mniejszy niż 0,1  $\mu\text{A/h}$ /, nie należy tego traktować jako świadectwa doskonałości warystora, a raczej trzeba wykorzystać wyniki próby długotrwałej prowadzonej w czasie ok. 1000 godzin.

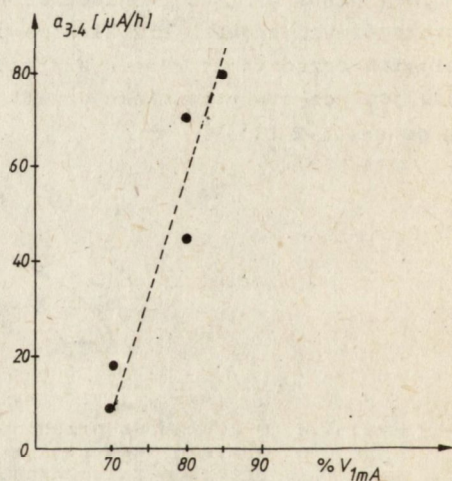
Jak to już opisano w rozdziale 4.1., warystory były wytwarzane przez mieszanie proszków w młynku kulowym w wodzie lub w moździerzu porcelanowym "na sucho". W czasie pomiarów okazało się, że warystory wytwarzane "na sucho" mają o wiele mniejszą skłonność do degradacji. Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań stabilności warystorów wytwarzanych obiema metodami.

#### 4.4.1. Wpływ temperatury i napięcia na stabilność

Na rysunku 4.5. przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów zależności współczynnika  $a_{3-4}$  od temperatury. Z rysunku tego widać, że powyżej pewnej, ściśle określonej temperatury, następuje gwałtowny wzrost prądu w czasie - jest to maksymalna temperatura pracy warystora. Zmiana sposobu mieszania proszków doprowadziła do znacznego wzrostu tej temperatury - od ok. 330 K do 360 K. Z rysunku 4.6 wynika, że również zwiększenie napięcia przyłożonego do próbki powoduje wzrost współczynnika  $a_{3-4}$ , przy czym nie obserwuje się w tym przypadku żadnego napięcia granicznego.



Rys. 4.5. Zależność współczynnika  $a_{3-4}$  warystorów z ZnO od temperatury. ● - warystory z tworzywa mieszanego "na mokro", □ - warystory z tworzywa mieszanego "na sucho".  $V = 80\% V_{1mA}$



Rys. 4.6. Zależność współczynnika  $a_{3-4}$  warystorów z ZnO od napięcia /tworzywa mieszanego "na mokro"/, temperatura pomiaru 343 K

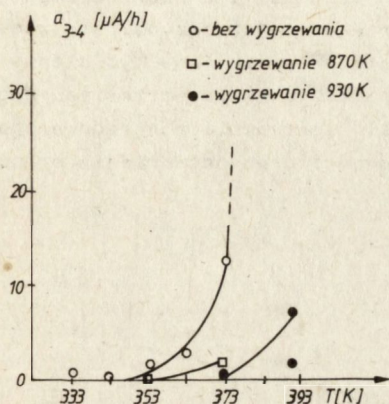
#### 4.4.2. Wpływ obróbki termicznej na stabilność

W rozdziale 4.2. wykazano, że wygrzewanie warystorów z ZnO w temperaturach 720-970 K powoduje spadek ich napięcia charakterystycznego. Okazało się, zgodnie z danymi literaturowymi, że następuje wtedy również poprawa stabilności warystorów.

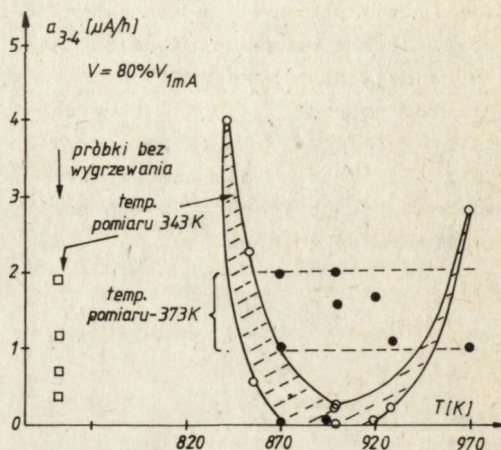
Na rysunku 4.7. pokazano zależności temperaturowe współczynnika  $a_{3-4}$  warystorów wygrzewanych w różnych temperaturach. Maksymalną temperaturę pracy warysto-



tora udało się, dzięki obróbce termicznej, podwyższyć do około 380 K. Zależność współczynnika  $a_{3-4}$  od temperatury wygrzewania przedstawiono na rysunku 4.8. Widoczne jest wyraźne minimum współczynnika  $a_{3-4}$  w zakresie temperatur 870-920 K. Minimum to pokrywa się z minimum obserwowanym dla zależności napięcia  $V_{1mA}$ /mm od temperatury wygrzewania - rysunek 4.2.



Rys. 4.7. Zależność temperaturowa współczynnika  $a_{3-4}$  warystorów wygrzewanych w różnych temperaturach /tworzywa mieszane "na sucho"/,  $V = 80\% V_{1mA}$



Rys. 4.8. Zależność współczynnika  $a_{3-4}$  warystorów z tworzyw mieszanych "na sucho" od temperatury wygrzewania. Temperatura pomiaru - 343 i 373 K,  $V = 80\% V_{1mA}$

#### 4.4.3. Obserwacje powrotu do charakterystyki wyjściowej

W rozdziale tym opisano wiele obserwacji zjawisk samoczynnego powrotu do charakterystyki wyjściowej zdegradowanych uprzednio warystorów.

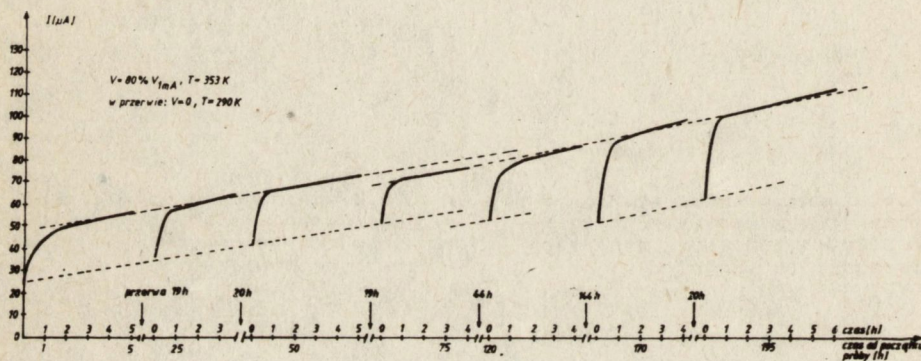
A. Warystory wytwarzane metodą mieszania "na mokro", o niskiej stabilności, zdegradowane do przepływu prądu 200  $\mu A$ ,  $V = const.$ , po upływie ok. 16 godzin niemal całkowicie wracały do własności początkowych.

B. Warystory SIOV-S14 K 130 /napięcie charakterystyczne - 220 V/, firmy Siemens, o współczynniku nieliniowości  $\alpha_{0,1-1 mA} = 26-30$ , zostały zdegradowane w nieznanych warunkach w laboratorium wytwórcy. Po degradacji współczynnik  $\alpha_{0,1-1 mA}$  wynosił 6-9, a napięcie charakterystyczne -  $V_{1 mA} = 160-200 V$ . Elementy te pokryto powłoką ochronną z tworzywa sztucznego. Po upływie dwóch lat od dostarczenia charakterystyka zdegradowanych warystorów nie uległa zmianie /przebywały one w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej/.

C. Próbkki warystorów wytwarzane metodą mieszania "na sucho" poddawano oddziaływaniu napięcia  $80\% V_{1 mA}$ ,  $V = const.$ , w temperaturze 350 K. Próbkki te ulegały degradacji - o dużej szybkości przez pierwsze 2 godziny próby i następnie ustabilizowanej, mniejszej szybkości. Po 5 godzinach próby odłączano napięcie, chłodząc próbkę do temperatury pokojowej i pozostawiając do następnego

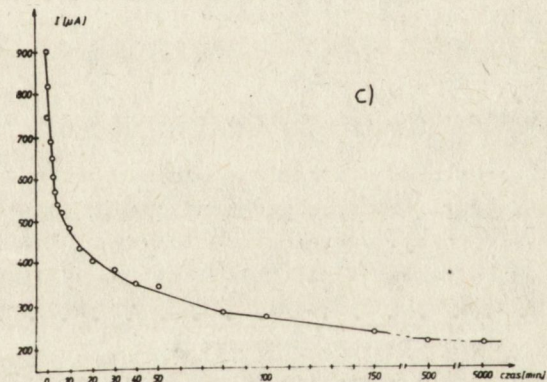
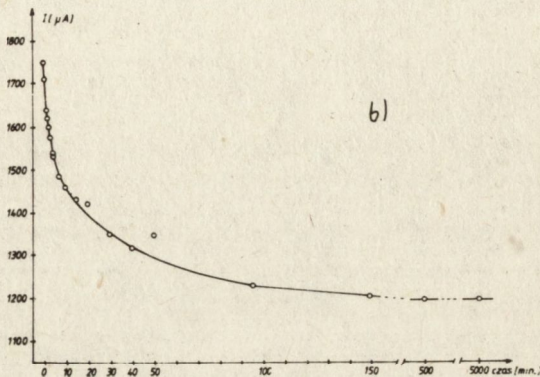
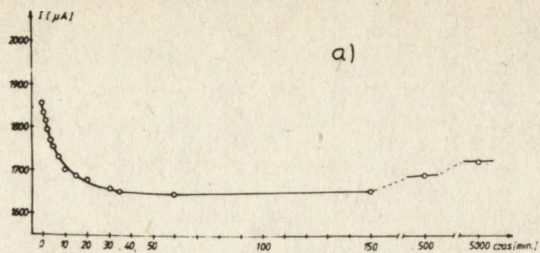
dnia. Próbę taką powtarzano cyklicznie; przebieg zmian prądu w czasie pokazano na rysunku 4.9. Pomiędzy 3 i 4 cyklem degradacji - wyjątkowo - utrzymywano podwyższoną temperaturę - 320 K. Zmieniano także czas trwania przerwy w temperaturze pokojowej.

Wzrost prądu w kolejnej próbie, po przerwie, następował od wartości większej niż w poprzednim cyklu. Zjawisko to świadczy o tym, że powrót charakterystyki nie nastąpił do końca. Początkowy, szybki wzrost prądu w kolejnych cyklach był szybszy niż w pierwszym i następował w czasie ok. 1 godziny lub krótszym. Prąd wzrastał szybko do wartości osiągniętej na końcu degradacji z poprzedniego cyklu, z wyjątkiem przerwy po trzecim cyklu degradacji. Rozpoczynał się wtedy drugi etap degradacji - powolny wzrost prądu, o stałej szybkości. Wydłużenie czasu trwania przerwy w temperaturze pokojowej powoduje zmiany przebiegu degradacji w pierwszym, ale nie w drugim jej etapie. Wygrzewanie zdegradowanego warystora w temperaturze 770 K w powietrzu doprowadziło do odtworzenia stanu z pierwszego cyklu próby.



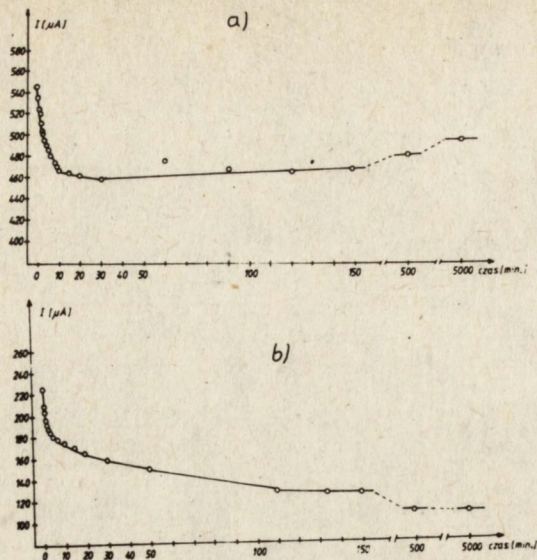
Rys. 4.9. Przebieg zmian prądu w czasie, przy cyklicznej próbie degradacji warystora

D. Próbkę, jak w punkcie C, poddawano degradacji prądem stałym o gęstości odpowiednio 1, 5, 10 mA/cm<sup>2</sup> /I = const./, przez 5 min, w temperaturze pokojowej. W czasie degradacji próbki nagrzewały się często do temperatury przekraczającej 420 K. Zdegradowane warystory chłodzono szybko do temperatury pokojowej /przez 5 min/ między dwiema płytami stalowymi. Następnie obserwowano powrót charakterystyki I-V. W tym celu, w odstępach czasu przykładano impulsowo napięcie równe napięciu V<sub>100 μA</sub> sprzed degradacji, mierząc przepływający prąd. Pomiary przeprowadzono na różnych próbkach dla obu kierunków polaryzacji. Wyniki zebrano na rysunkach 4.10. i 4.11. Z rysunków wynika, że degradacji próbek była znaczna i większa dla polaryzacji odwrotnej do kierunku oddziaływania. Wielkość degradacji była mniejsza dla mniejszej wartości prądu degradacji. We wszystkich próbkach obserwowano zjawisko powrotu, jednak różnił się on w zależności od wielkości degradacji. W przypadku największej degradacji /rys. 4.10a i 4.11a/ mierzony prąd zmniejszał się w czasie o stosunkowo niewielkie wartości i następnie stabilizował się na poziomie znacznie wyższym od poziomu sprzed degradacji /100 μA/. Po upływie ok. 200 min obserwowano nawet ponowny wzrost



Rys. 4.10. Przebieg powrotu próbki warystora do własności początkowych po degradacji prądem stałym. Temperatura pokojowa. Prąd mierzony w polaryzacji odwrotnej niż kierunek oddziaływania degradującego. Degradacja prądem o gęstości: a/  $10 \text{ mA/cm}^2$ , b/  $5 \text{ mA/cm}^2$ , c/  $1 \text{ mA/cm}^2$

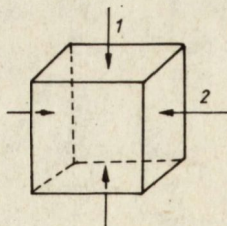
prądu. Po nieco mniejszej degradacji /rys. 4.10b/ spadek prądu w czasie powrotu był znacznie większy i nie obserwowano ponownego wzrostu prądu. Jednak stabilizacja nastąpiła znów na poziomie znacznie wyższym od poziomu sprzed degradacji, choć niższym niż w poprzednim przypadku. Przy najmniejszej degradacji /rys. 4.10a i 4.11b/ zaobserwowano całkowity powrót charakterystyki wyjściowej dla polaryzacji zgodnej z kierunkiem oddziaływania degradującego i niemal całkowity dla polaryzacji odwrotnej. Dla wszystkich próbek wartości prądu, oznaczone po upływie czasu 5000 min, pozostały nie zmienione, nawet po dwóch miesiącach od czasu pomiarów.



Rys. 4.11. Przebieg powrotu próbki warystora do własności początkowych po degradacji prądem stałym. Temperatura pokojowa. Prąd mierzony w polaryzacji zgodnej z kierunkiem oddziaływania degradującego. Degradacja prądem o gęstości: a/  $10 \text{ mA/cm}^2$ , b/  $1 \text{ mA/cm}^2$

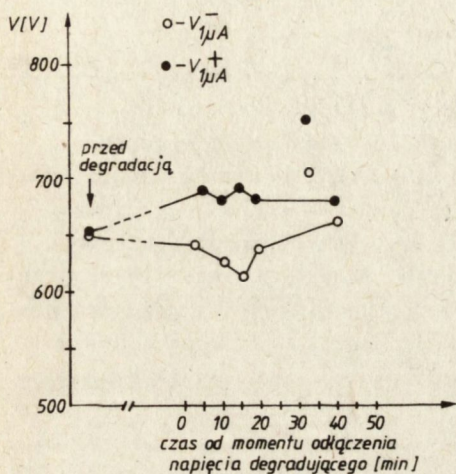
#### 4.4.4. Pomiary degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia

Wykonano próbki warystorów w kształcie sześciątów, o boku 3,5–3,8 mm /przedstawiono na rysunku 4.12./ . Powierzchnie prostopadłe do kierunku 1 pokrywane elektrodami z pasty srebrnej rozcieńczonej toluenem. Pasta ta ma własność szybkiego utwardzania się w temperaturze pokojowej, po odparowaniu toluenu. Uznano, że próbki nadają się do pomiaru już po upływie 3 min od naniesienia elektrod. Po zmierzeniu początkowych wartości  $V_1^+$  i  $V_1^- / 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  dla obu kierunków i przy obu polaryzacjach przykładano w kierunku 2 napięcie degradujące, powodujące przepływ prądu o gęstości  $1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $I = \text{const}$ . Po ok. 4 h odłączano napięcie i mierzono powrót charakterystyki w kierunku 2 i na innych próbkach w kierunku 1. W kierunku 2 uzyskiwano asymetryczną degradację, po której następował powrót do własności wyjściowych, podobnie jak to przedstawiono na rysunkach 4.10c i 4.11b.

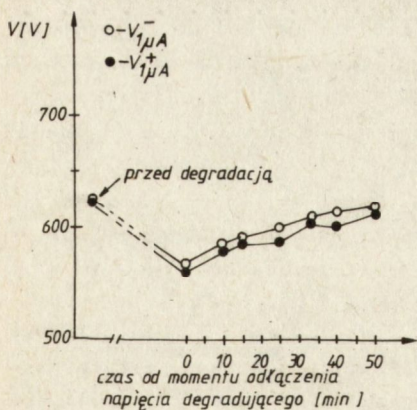


Rys. 4.12. Próbkę warystora do pomiaru degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia

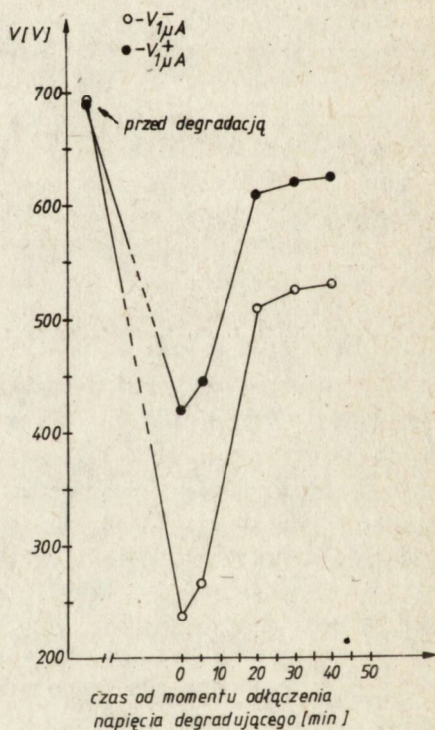
W kierunku 1, prostopadłym do kierunku degradacji, nie obserwowano zmian napięcia  $V_1 \mu A$  lub nawet mierzono jego nieznaczny wzrost, przykładowo z 620 do 690 V - rysunek 4.13. W przypadku silnej  $J = 5 \text{ mA/cm}^2$  degradacji w kierunku 2 obserwowano asymetryczne zmiany charakterystyki I-V - rysunek 4.14. Zmiany charakterystyki w kierunku 1 były symetryczne i znacznie mniejsze niż w kierunku 2 - rysunek 4.15. Charakterystyka I-V w kierunku 1 pozostawała symetryczna w czasie obserwacji powrotu.



Rys. 4.13. Wyniki pomiarów powrotu do charakterystyki wyjściowej w kierunku prostopadłym do kierunku pola degradującego /degradacja prądem o gęstości  $5 \text{ mA/cm}^2 = \text{const.}$ /



Rys. 4.15. Wyniki pomiarów powrotu do charakterystyki wyjściowej w kierunku prostopadłym do kierunku pola degradującego /degradacja prądem o gęstości  $5 \text{ mA/cm}^2 = \text{const.}$ /



Rys. 4.14. Wyniki pomiarów powrotu do charakterystyki wyjściowej w kierunku równoległym do kierunku pola degradującego /degradacja prądem o gęstości  $5 \text{ mA/cm}^2 = \text{const.}$ /

## 5. MODEL MECHANIZMU DEGRADACJI CHARAKTERYSTYKI PRĄDOWO-NAPIĘCIOWEJ WARYSTORA W WARUNKACH PRACY

W rozdziale 3.2. przedstawiono prezentowane w literaturze poglądy na temat mechanizmu degradacji charakterystyki I-V warystorów MOV. Modele te zawierają wiele nieścisłości, nie wyjaśniając dostatecznie zjawiska w świetle znanych faktów doświadczalnych. Wydaje się, że przedstawiona poniżej własna próba interpretacji mechanizmu degradacji w sposób bardziej spójny wyjaśnia dane eksperymentalne, unikając zastrzeżeń wysuwanych wobec modeli innych autorów.

### 5.1. Dyskusja modeli prezentowanych w literaturze

Wszyscy autorzy prac są zgodni, że degradacja charakterystyki prądowo-napięciowej jest spowodowana deformacjami barier potencjału na granicach ziarn  $ZnO$ . Najczęściej jako przyczynę tych deformacji podaje się ruch jonów w ceramicie, tylko Sato i inni [155-157] uważają, że decydujące są oddziaływania elektronów pułypkowanych w obszarze granicy ziarna. Za siłę napędową ruchu jonów podaje się zwykle elektromigrację pod wpływem silnego pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna. Pojawia się tu problem rozróżnienia mechanizmów wyjaśniających degradację w stałym i zmiennym polu elektrycznym. Eda [150] podał, że przyczyną degradacji jest ruch jonów w warstwach zubożonych i fazie międzyziarnowej. Udowodniono jednak, że faza międzyziarnowa nie otacza w sposób ciągły ziarn  $ZnO$  i jej obecność wręcz wyklucza nieliniowe przewodnictwo [73]. Stwierdzenie, że degradacja - zachodząca w obszarze występowania fazy międzyziarnowej - wpływa na charakterystykę całego warystora [83] nie jest wystarczające, na przykład w związku z obserwacją przez Einzingera [73, 99] degradacji w homozłączach  $ZnO-ZnO$ .

Gupta i Carlson [158-160] precyzują, że poruszającymi się jonami są jony  $Zn_1^+$ . W przypadku oddziaływania polem zmiennym, sinusoidalnym, niezerowa wypadkowa siła elektrodyfuzji występuje tylko w obszarze warstwy zubożonej. Zgodnie z tym mechanizmem, powrót do charakterystyki wyjściowej po degradacji następuje na skutek ruchu jonów od granicy ziarna - przeciwnie do pola bariery potencjału. Jest to sprzeczne z wynikami badań tych samych autorów, wskazującymi, że energia aktywacji powrotu jest niższa od energii aktywacji degradacji. Z drugiej strony wyniki przedstawione w niniejszej pracy pokazują, że powrót do charakterystyki wyjściowej może w pewnych warunkach w ogóle nie występować.

Inny model, prezentowany przez Bathera i innych [152] zakłada, że energię aktywacji degradacji i powrotu są takie same, co także jest sprzeczne z doświadczeniem. Ze wzoru /3.8./ wynika, że powrót powinien być tym szybszy, im większa jest degradacja, czemu przeczy na przykład całkowity brak powrotu w warystorach firmy Siemens.

Już z powyższej analizy wynika, że badania zjawiska powrotu do charakterystyki wyjściowej zdegradowanego warystora mają zasadnicze znaczenie przy wyjaśnianiu mechanizmu degradacji. Dane doświadczalne wskazują, że istnieje związek między degradacją a wymianą masy /tlenu/ z otoczeniem [163, 165, 166].

Binesti i inni [165, 166] uważają, że przyczyną degradacji jest ruch atomów tlenu, wywołany przez różnice potencjałów chemicznych wewnątrz i na powierzchni próbki. Powstają one w trakcie chłodzenia po spiekaniu. Wydaje się, że i ile takie różnice mogą być znaczące w próbkach o dużych rozmiarach /rzędu kilk-

kuńastu  $\text{cm}^3$ , to nie powinny mieć one znaczenia w przypadku próbek o rozmiarach rzędu dziesiątych części  $\text{cm}^3$ . Rozkład temperatur w małych próbkach podczas chłodzenia jest znacznie łagodniejszy. Mechanizm zaproponowany przez tych autorów może więc być traktowany tylko jako dodatkowy czynnik zwiększający skłonność warystora do degradacji.

Przedstawiona dyskusja wskazuje na istnienie sprzeczności już w podstawowych założeniach hipotetycznych dotyczących mechanizmów zjawiska degradacji charakterystyki I-V. Stwarza to konieczność zupełnie nowego spojrzenia na ten problem. Próbę takiej interpretacji podjęto poniżej. Przy konstrukcji modelu należało ustosunkować się do następujących problemów:

- a/ wybór czynników decydujących o kształcie charakterystyki prądowo-napięciowej, przy założeniu określonego mechanizmu przewodnictwa,
- b/ określenie elementów struktury, których ruch powoduje zmiany charakterystyki /za zjawiskami ruchu przemawia na przykład termiczna aktywacja degradacji, obserwacje prądu TSC, bezpośrednie obserwacje mikrostruktury [119]/.
- c/ określenie sił napędowych dla tych przemieszczeń,
- d/ wyjaśnienie obserwowanych faktów doświadczalnych,
- e/ opis kinetyki procesu degradacji.

## 5.2. Propozycja nowej interpretacji zjawiska degradacji

Nieliniowe przewodnictwo tworzywa warystorowego z ZnO uzyskuje się dzięki uformowaniu szczególnej struktury granic ziarn tlenku cynku. Przewodnictwo barier potencjału na tych granicach najlepiej opisują modele zaproponowane przez Mahana i innych [93, 142] oraz Knechta i innych [133, 134]. Zmiany charakterystyki I-V podczas degradacji dotyczą obszaru niskoprądowego, którego kształt jest determinowany przez parametry barier potencjału. Wynika stąd wniosek, że degradacja jest wynikiem procesów zmieniających te parametry. Bariery potencjału tworzą się na skutek wymiany ładunku między poziomami donorowymi w ZnO i akceptorowymi stanami powierzchniowymi lub pułapkowymi na powierzchni międzyfazowej. Z badań mikrostruktury oraz pomiarów mikrowarystorów wynika, że między barierami - na aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna - nie istnieje oddzielna faza międzyziarnowa. Można mówić o istnieniu cienkiej /kilkaset do kilku tysięcy pm/ warstwy zaburzonej przez obecność atomów /jonów/ dodatków do ZnO - warstwy adsorpcyjnej. Zmiany parametrów barier potencjału mogą pochodzić tylko od zaburzenia równowagi między poziomami donorowymi i stanami powierzchniowymi. Długi w czasie przebieg tych zmian, ich aktywacja termiczna oraz występowanie prądu TSC świadczą o ruchu jonów w strukturze jako przyczynie degradacji.

Dane literaturowe oraz prezentowane wcześniej fakty doświadczalne wskazują na znaczącą rolę tlenu w kształtowaniu nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej. Świadczy o tym na przykład konieczność spiekania w atmosferze tlenu. Fakt ten zauważył Einzinger [73], budując swój model mechanizmu przewodnictwa warystorów z ZnO. Jak to już opisano wcześniej, model ten wykorzystuje zależność własności tlenku cynku od wielkości odchylenia od stechiometrii, a więc od zawartości tlenu. Pomija się jednak zjawiska związane z oddziaływaniem tlenu z powierzchnią ZnO, szeroko opisywane przez innych autorów /rozdział 2.1.1./. W niniejszej pracy zakłada się, że te oddziaływania mają decydujący

związek ze zjawiskami degradacji warystorów MOV. Jednocześnie dyskusja przeprowadzona w poprzednim rozdziale zaprzecza słuszności modeli innych autorów, mówiących o decydującym znaczeniu ruchu jonów w kierunku prostopadłym do aktywnej w procesie przewodnictwa granicy ziarna ZnO.

Już w niskich temperaturach pracy warystorów współczynnik dyfuzji tlenu po granicach ziarn ZnO wskazuje na możliwość jego transportu w ceramice [29, 36, 41, 167]. Poniżej przedstawiono próbę quasi ilościowej interpretacji procesu degradacji charakterystyki I-V warystora, przy udziale transportu jonów tlenu.

#### A. Oddziaływanie jonów tlenu na barierę potencjału

Parametry bariery potencjału na granicy półprzewodnika typu "n" o gęstości poziomów donorowych  $N_d/x/$  można obliczyć z rozwiązania jednowymiarowego przypadku równania Poissona [168, 169]:

$$\frac{\delta^2}{\delta x^2} = - \frac{N_d/x/}{\epsilon \epsilon_0} \quad /5.1./$$

Wobec braku danych na temat ewentualnego rozkładu koncentracji donorów zakłada się  $N_d/x/ = \text{const.}$   $\psi/x/$  - potencjał w odległości  $x$  od granicy ziarna,  $\epsilon_0$  - przenikalność dielektryczna próżni,  $\epsilon$  - przenikalność dielektryczna ZnO.

Z rozwiązania równania /5.1./ wynika wyrażenie na wysokość bariery potencjału:

$$V_b = \frac{e N_d/x/d^2}{2 \epsilon \epsilon_0} \quad /5.2./$$

gdzie:  $d$  - szerokość bariery potencjału.

Bariera ta powstaje w wyniku przepływu ładunku do akceptorowych stanów powierzchniowych o gęstości powierzchniowej -  $N_s$ . Musi być spełniony warunek równowagi elektrycznej:

$$N_d \cdot d = N_s \quad /5.3./$$

Podstawiając /5.3./ do /5.2./ otrzymujemy:

$$V_b = \frac{e N_s^2}{2 \epsilon \epsilon_0 N_d} \quad /5.4./$$

Mechanizm tworzenia się stanów powierzchniowych na granicy ziarna ZnO w tworzywie warystorowym nie został jeszcze wyjaśniony. Panuje jednak zgodna opinia, że w dużej części mogą to być wakancje cynku  $V_{Zn}^x$ , tworzące w strefie zabronionej poziomy akceptorowe [36].

Wysoka temperatura podczas spiekania, prowadzonego tylko w obecności tlenu, stwarza możliwość adsorpcji tlenu na granicach ziarn /rozdział 2.1.1./. Powstaje wówczas duża koncentracja stanów powierzchniowych, przy tworzeniu których uczestniczą również inne dodatki tlenkowe [115]. Część stanów powierzchniowych jest wynikiem obecności nadmiaru tlenu w warstwie powierzchniowej - opisywano nawet możliwość powstawania przewodnictwa typu "p" w warstwie powierzchniowej ZnO [43, 44].

Model Einzingera [73] został skrytykowany przez Mahana [38], który wykazał, że efektem oddziaływania tlenu może być powstawanie tylko niewielkiej /0,1 eV/



bariery potencjału na granicy ziarna ZnO. Na tej podstawie można uznać, że tylko część wysokości bariery potencjału jest wynikiem oddziaływania tlenu. O istnieniu "metastabilnego" składnika bariery potencjału pisali również Gupta i Carlson [158-161, 170]. Metastabilny składnik bariery potencjału ulega częściowej lub całkowitej likwidacji po wygrzewaniu warystora w temperaturach 770-970 K, na co wskazują również badania przedstawione w rozdziale 4.2.

Rozważmy, jaki będzie miało wpływ na charakterystykę prądowo-napięciową warystora, usunięcie części stanów powierzchniowych. Większość autorów modeli mechanizmów przewodnictwa zgadza się, że w obszarze prądu upływowego dominującym mechanizmem transportu nośników jest emisja termoelektronowa przez barierę potencjału:

$$J = A T^2 \exp \left/ - \frac{e V_b'}{kT} \right/ \quad /5.5./$$

$$V_b' = V_b - 1/2 / eF / \epsilon \epsilon_0 /^{1/2} \quad /5.6./$$

gdzie:  $J$  - gęstość prądu;  $V_b$  jest wysokością bariery potencjału w przypadku nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego  $F$ , zmienioną do wartości  $V_b'$  po włączeniu pola;  $A = \text{const.}$

Gdy  $F = \text{const.}$ , co odpowiada warunkom próby pracy długotrwałej, równania /5.5./ i /5.6./ upraszczają się do postaci:

$$J = J_0 \exp \left/ - \frac{e V_b}{kT} \right/ \quad /5.7./$$

$J_0 = \text{const.}$

Gęstość prądu zależy wtedy jedynie od wysokości bariery potencjału.

Przykładowo można obliczyć, jaka zmiana wysokości bariery potencjału spowoduje dwukrotny wzrost przepływającego prądu po czasie  $t$  trwania próby długotrwałej. Mamy wtedy:

$$\frac{J/t/}{J/0/} = 2 = \frac{J_0 \exp \left/ -\beta V_b/t/ \right/}{J_0 \exp \left/ -\beta V_b/0/ \right/} \quad /5.8./$$

gdzie  $\beta = e/kT$ , a po zlogarytmowaniu:

$$\ln 2 = \beta / V_b/0/ - V_b/t/ // \quad /5.9./$$

Jeżeli przez  $\Delta V_b$  oznaczymy względną zmianę wysokości bariery:

$$\Delta V_b = \frac{V_b/0/ - V_b/t/}{V_b/0/} \quad /5.10./$$

to korzystając z /5.9./ otrzymujemy:

$$\Delta V_b = \frac{\ln 2}{V_b/0/} \quad /5.11./$$

Przyjmując, że  $V_b/0 = 0,75$  V, jak to wynika z pomiarów zależności  $C/V$  [82], otrzymujemy dla różnych temperatur wartości  $\Delta V_b$  wyrażone w procentach:

$$\begin{array}{ll} T = 300 \text{ K} & V_b = 2,39\% \\ T = 400 \text{ K} & V_b = 2,18\% \end{array} \quad /5.12./$$

Oznacza to zmianę wysokości bariery o 0,0179 V przy 300 K lub o 0,0239 V przy 400 K, powodującą dwukrotny wzrost przepływającego prądu. Widoczne jest, że ze względu na eksponencjalną zależność prądu wystarczają niewielkie zmiany wysokości bariery potencjału do wywołania znaczących zmian prądu.

Opisane wielkości zmian barier potencjału są trudne do eksperymentalnego potwierdzenia, gdyż pomiary prowadzi się stosując statystyczny parametr średniej średnicy ziarna ZnO, o niewielkiej dokładności. Dodatkowo, według Małana [90] i jak na to wskazują badania mikrostruktury /rozdział 3./ - można spodziewać się występowania fluktuacji wysokości barier potencjału w ceramice o wielkości rzędu 0,1 V, czyli prawie o rząd wielkości większych niż obliczone zmiany. Wydaje się, że pomiary mikrowarystorów także nie prowadzą do dokładnego określenia zmian barier potencjału, ze względu na trudności w zdefiniowaniu gęstości prądu płynącego przez pojedynczą granicę ziarna oraz ze względu na niejednorodność samej bariery.

Zgodnie z zależnością /5.4./ zmiany wysokości barier potencjału mogą następować w wyniku zmiany koncentracji poziomów donorowych -  $N_d/x$  lub gęstości stanów powierzchniowych -  $N_s$ .

W pierwszym przypadku przyczyną takich zmian musiałyby być dyfuzja /elektromigracja/ donorów  $Zn_i^+$ ,  $V_O^-$ , jony dodatków do ZnO/ w kierunku prostopadłym do płaszczyzny granicy ziarna. Taki przypadek ruchu jonów był proponowany przez innych autorów i został odrzucony w wyniku analizy ich modeli /rozdział 5.1./. Zmiany gęstości stanów powierzchniowych mogą następować w wyniku ruchu jorów wzdłuż aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna. Korzystając z zależności /5.4./ można oszacować początkową gęstość stanów powierzchniowych  $N_s/0$ . Przyjmując  $V_b/0 = 0,75$  V,  $N_d = 6,7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  - na podstawie pomiarów  $C/V$  i  $\xi_{ZnO} = 8,5$  - otrzymujemy:

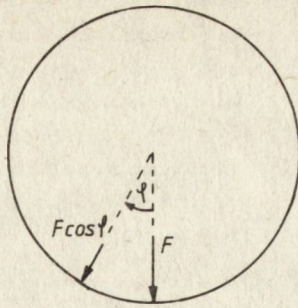
$$N_s/0 = 2,17 \times 10^{16} \text{ m}^{-2} \quad /5.13./$$

Aby uzyskać zmianę wysokości bariery o 2,39% w temperaturze 300 K, koncentracja stanów powierzchniowych musi zmniejszyć się o 1,2%, a w przypadku zmniejszenia wysokości bariery potencjału o 3,18% w temperaturze 400 K -  $N_s$  musi zmniejszyć się o 1,6%.

Oznacza to bezwzględną zmianę koncentracji stanów powierzchniowych o 2,9 :  $\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  w pierwszym przypadku i o  $3,47 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  przy 400 K.

Zakładając jednorodność barier potencjału na wszystkich granicach ziarn ZnO w ceramice - przy dodatkowym założeniu, że nie występuje na nich faza międzizarnowa, czyli wszystkie granice mogą być aktywne dla przewodnictwa - można oszacować rzeczywisty udział powierzchni granic ziarn w procesie przewodzenia.

Przyjmijmy, że ziarno ZnO ma kształt kuli, na powierzchni której znajduje się bariera potencjału, powodująca nieliniowe przewodnictwo ze współczynnikiem nieliniowości  $\alpha$ . Sytuację taką przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Kuliste ziarno ZnO. W punkcie wyznaczonym przez kąt  $\varphi$  natężenie pola elektrycznego w kierunku prostopadłym do granicy ziarna wynosi  $F/\varphi = F \cos \varphi$

Empirycznie określona zależność gęstości prądu płynącego przez warystor - od wielkości pola elektrycznego przedstawia się następująco:

$$J = C F^\alpha \quad /C = \text{const.}/ \quad /5.14./$$

Gęstość prądu płynącego przez jednostkowy obszar, którego położenie określone jest przez kąt,  $\varphi$  wynosi:

$$J_\varphi = C / F \cos \varphi /^\alpha \quad /5.15./$$

Niech  $y = \frac{J_\varphi}{J_{\varphi=0}}$  określa wartość prądu  $J_\varphi$  w stosunku do  $J_{\varphi=0}$ .

$$y = \frac{C / F \cos \varphi /^\alpha}{C F^\alpha} \quad /5.16./$$

$$y = / \cos \varphi /^\alpha \quad /5.17./$$

Można teraz obliczyć, pod jakim kątem  $\varphi$  wartość prądu zmniejszy się do udziału  $y$  wartości przy  $\varphi = 0$ :

$$\varphi = \arccos 10^{\frac{\log y}{\alpha}} \quad /5.18./$$

Przykładowo:  $\alpha = 30$ ,  $y = 0,01$ , wtedy:

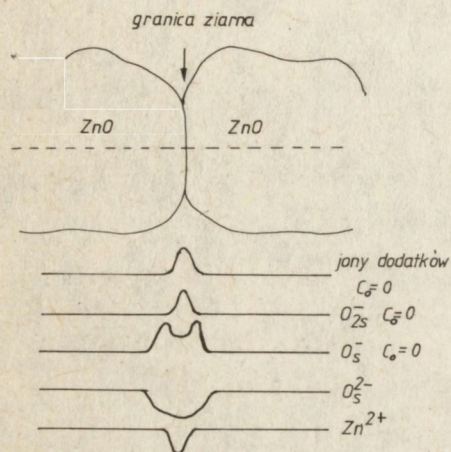
$$\varphi = \arccos 10^{\frac{\log 0,01}{30}} = 30,9^\circ \quad /5.19./$$

Oznacza to, że tylko ok. 1/6 pola powierzchni kulistego ziarna ZnO bierze udział w przewodnictwie. Wielkość tej powierzchni jest jeszcze dodatkowo ograniczona przez obecność fazy międzyziarnowej.

Z powyższych obliczeń wynika, że jeżeli kierunki pola elektrycznego byłyby do siebie kolejno prostopadłe, to przewodzenie odbywałoby się przez różne, niezależne od siebie fragmenty granic ziarn. Pomiarzy przedstawione w rozdziale 4.4.4. wykazały jednak, że degradacja tych fragmentów granic ziarn jest ze

sobą powiązana. Zdaniem autora stanowi do dowód, że transport jonów, odpowiedzialny za degradację, odbywa się po granicach ziarn ZnO. Doświadczenia z pomiarami degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia stały się punktem wyjścia do sformułowania nowej interpretacji zjawiska degradacji.

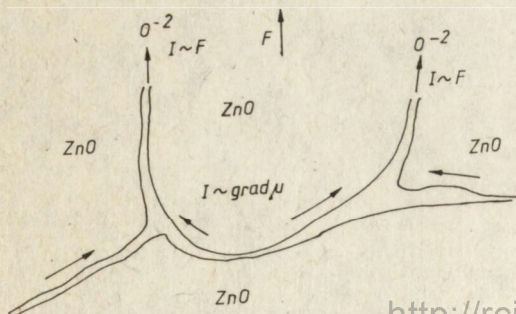
Mikrostrukturę tworzywa warystorowego z ZnO omówiono wcześniej w rozdziale 3. - rysunek 3.3. Opierając się na danych przedstawionych w rozdziale 2.1.1., można wyobrazić sobie sposób rozmieszczenia atomów w aktywnej dla przewodnictwa granicy ziarna tlenku cynku - rysunek 5.2.



Rys. 5.2. Hipotetyczny rozkład koncentracji jonów na granicy ziarna ZnO-ZnO.  $C_0$  - stężenie wewnątrz ziarna ZnO.  $O_{2s}^{2-}$  - jony wbudowane w strukturę ZnO.  $O_s^{2-}$  - chemisorbowane jony tlenu,  $O_s^{2-}$  - jony wbudowane w strukturę ZnO.

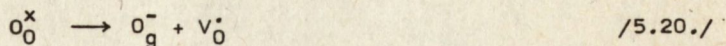
Przechodząc od środka granicy do wnętrza ziarna ZnO zmienia się stopień jonizacji zaadsorbowanego tlenu - zgodnie z kolejnością zaproponowaną przez Kwana [120].

W wysokiej temperaturze spiekania i podczas chłodzenia atomy /jony/ tlenu penetrują do wnętrza ceramiki. Zgodnie z zależnością /2.4./ ulegają one kolejno: trwałemu związaniu w sieci ZnO, chemisorpcji i adsorpcji fizycznej. Tworzą się przedstawione na rysunku 5.2. rozkłady koncentracji, wnosząc swój udział w utworzenie metastabilnego składnika bariery potencjału. Główną przyczynę tworzenia tej bariery pozostają jednak oddziaływania atomów /jonów/ dodatków tlenkowych. Jony tlenu zaadsorbowane na granicy ziarna równoległej do kierunku pola elektrycznego mogą przemieszczać się podczas degradacji wzdłuż tej granicy. Przy oddziaływaniu napięciem stałym powoduje to ruch tych jonów w kierunku elektrody. Sytuację tę zobrazowano na rysunku 5.3.

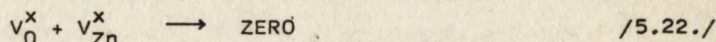
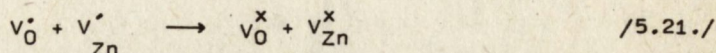


Rys. 5.3. Ruch jonów tlenu po granicy ziarna równoległej do kierunku pola elektrycznego powoduje powstawanie gradientu potencjału chemicznego na granicy. Prostopadłej

Na granicy prostopadłej do kierunku pola elektrycznego tworzy się gradient potencjału chemicznego, powodujący "wyciąganie" jonów z granicy aktywnej dla przewodnictwa. Kolejność odrywania się zaadsorbowanych jonów tlenu od powierzchni międzyfazowej wyznaczona jest przez zależność /2.4./. Załóżmy, że odrywa się jon chemisorbowanego tlenu  $O_0^-$ . Pozostawia on za sobą wakancję  $V_0^\bullet$ , zjonizowaną względem sieci:



Prowadzi to do zaniku warstwy nadmierowego tlenu i jednocześnie do likwidacji poziomu akceptorowego związanego z wakancją cynku:



Wynika z tego, że usunięcie jednego jonu chemisorbowanego tlenu powoduje zanik jednego poziomu akceptorowego - stanu powierzchniowego. Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla przypadku usunięcia jonu tlenu wbudowanego w sieć -  $O^{-2}$ , czy cząsteczki  $O_2^-$ .

#### B. Procesy transportu jonów tlenu

Typowy warystor z ZnO jest poddany podczas pracy oddziaływaniu napięcia o amplitudzie rzędu 100 V/mm. Na granicach ziarn znajduje się faza międzyziarnowa -  $Bi_2O_3$  o przewodności jonowej zależnej od odmiany polimorficznej. Ekstrapolacja przewodności faz  $Bi_2O_3$  do temperatury pokojowej, dokonana przez Einzingera [73] - rys. 2.7., pokazuje, że przewodność fazy międzyziarnowej może się zmieniać w bardzo szerokich granicach - od  $10^{-3}$  do  $10^{-18} \Omega \text{ cm}^{-1}$ . Największą przewodność ma faza  $\delta$ - $Bi_2O_3$ . Jest bardzo prawdopodobne, że przewodność jonowa fazy międzyziarnowej jest większa niż granicy ziarna ZnO-ZnO. Zgodnie z interpretacją sił napędowych ruchu jonów, zaproponowaną przez Manninga [171], opisane wyżej procesy transportu jonów tlenu można przedstawić następująco:

W przypadku oddziaływania napięciem stałym mamy do czynienia z sytuacją przedstawioną na rysunku 5.3. Wytworzony na granicy ziarna, prostopadłej do kierunku pola elektrycznego, gradient potencjału chemicznego powoduje odrywanie się chemisorbowanych jonów tlenu i tym samym obniżanie się bariery potencjału. Obecność fazy  $Bi_2O_3$  na styku trzech ziarn powoduje, że spadek napięcia na granicy ZnO-ZnO, równoległej do pola, staje się relatywnie większy - następuje zwiększenie się efektywnej siły napędowej ruchu jonów. W przypadku oddziaływania zmiennym, sinusoidalnym polem elektrycznym podczas obu połówek cyklu zachodzi "wyciąganie" jonów tlenu z granicy aktywnej dla przewodnictwa. W przypadku idealnie prostopadłej do kierunku pola elektrycznego granicy ZnO-ZnO, transport jonów tlenu z tej granicy do fazy międzyziarnowej mógłby w ogóle nie zachodzić. Taki przypadek występowałby, gdyby czas potrzebny na wytworzenie gradientu potencjału chemicznego był większy niż 1/2 okresu zmian prądu. Gdy wymagany czas jest krótszy, następuje gromadzenie się jonów tlenu w fazie międzyziarnowej. Wystarczy także, by granica ZnO-ZnO była o niewielki kąt od-

chylona od płaszczyzny prostopadłej do kierunku pola elektrycznego, co jest bardzo prawdopodobne – zważywszy na zbliżony do kulistego kształt ziarn. Wzdłuż granicy działa wtedy dodatkowo składowa pola elektrycznego, skierowana – na przemian – w przeciwnych kierunkach. W pierwszej połowie sinusoidy powoduje ona przesuwanie się jonów tlenu do fazy międzyziarnowej, co nie wymaga dodatkowej energii aktywacji ponad energię związaną z przewodnością granicy ziarna. W czasie drugiej połowy sinusoidy jony tlenu, aby wrócić na poprzednie pozycje, musiałyby pokonać barierę energetyczną, związaną z przejściem z fazy międzyziarnowej o wysokim przewodnictwie do granicy ZnO-ZnO o niskim przewodnictwie. W powyższy sposób można wyjaśnić proces zubożania obszaru granicy ziarna ZnO-ZnO w jony tlenu i degradację w sinusoidalnym polu elektrycznym. Między wzbogaconą w tlen fazą międzyziarnową a granicami ZnO-ZnO równoległymi do kierunku pola elektrycznego powstaje gradient potencjału chemicznego, powodujący transport tych jonów do obu elektrod i ich desorpcję na powierzchni.

Można się spodziewać, że transport jonów pod wpływem pola elektrycznego jest znacznie bardziej efektywny od transportu na skutek gradientu potencjału, zwłaszcza w niskich temperaturach. Dlatego też odprowadzanie jonów tlenu do elektrod jest szybsze przy oddziaływaniu napięciem stałym. Jednak szybkość obu przedstawionych procesów degradacji w stałym i zmiennym polu elektrycznym jest determinowana przez gradient potencjału. W przypadku pola stałego gradient ten będzie większy – powstaje on na skutek ciągłego, jednokierunkowego oddziaływania napięcia.

Z tego względu degradacja w stałym polu jest szybsza, co jest zgodne z danymi doświadczalnymi. Zmniejszenie przewodności fazy międzyziarnowej spowoduje znaczne zwolnienie procesów transportu i w konsekwencji zmniejszenie skłonności warystora do degradacji. W ten sposób można wytłumaczyć zależność skłonności do degradacji warystorów MOV od temperatury wygrzewania. W czasie wygrzewania następuje przemiana  $\delta \rightarrow \gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i faza  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ma znacznie niższą przewodność jonową.

Przedstawiony powyżej model w sposób quasi ilościowy opisuje przebieg zmian wysokości barier potencjału na granicach ziarn ZnO-ZnO w tworzywie warystorowym. Zmiany te wpływają bezpośrednio na degradację charakterystyki prądowo-napięciowej warystora. Biorąc pod uwagę, że kinetyka degradacji zależy nie tylko od oddziaływania polem elektrycznym, należy zgodzić się z wnioskiem Levinsona i Philippa [162], że procesów tych nie można opisać za pomocą jednolitego modelu matematycznego. W następnym rozdziale pokazano, że przedstawiony model może wyjaśnić zjawiska związane z degradacją warystorów MOV opisywane w literaturze. Doświadczenia przeprowadzone w niniejszej pracy wskazują na słuszność tego modelu.

## 6. DYSKUSJA WYNIKÓW I WERYFIKACJA PROPONOWANEGO MODELU

Zarówno dane literaturowe, jak i badania wykonane w ramach niniejszej pracy umożliwiły określenie wielu własności związanych z degradacją charakterystyki I-V warystorów MOV. Przyjmując model opisany w poprzednim rozdziale, można wyjaśnić dotychczas zaobserwowane własności warystorów. Poniżej zostanie podana taka analiza, służąca jednocześnie jako podstawa do weryfikacji proponowanego modelu.

Teoretyczny, ilościowy opis kinetyki degradacji jest bardzo trudny, zarówno ze względu na skomplikowany charakter zjawiska, jak i brak jednoznacznych danych liczbowych - na przykład przewodności  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jako fazy międzyziarnowej w ceramice. Przykładem mogą być trudności opisu desorpcji tlenu przez elektrodę. Z tych względów, na obecnym etapie, trzeba poprzestać na jakościowej weryfikacji przedstawionego modelu na podstawie danych literaturowych i wyników uzyskanych w tej pracy.

Dla ułatwienia poszczególne własności są wymienione w punktach i zebrane w charakterystyczne grupy.

#### A. Zmiany charakterystyki I-V

1. Po oddziaływaniu prądem stałym charakterystyka I-V zmienia się asymetrycznie, przy czym zmiany jej są większe w kierunku odwrotnym do kierunku uprzedniego oddziaływania [150-152, 172, 173]. Ten sam charakter mają zmiany przy oddziaływaniu impulsowym [174]. Po obciążeniu prądem zmiennym charakterystyka I-V zmienia się w sposób symetryczny [158, 159, 175] - rysunek 3.7.

- Wydaje się, że granica ziarna ZnO-ZnO ma charakter granicy amorficznej [135, 136, 137]. Droga łatwej dyfuzji jonów tlenu przebiega wtedy w środku takiej granicy. Przy oddziaływaniu napięciem stałym usuwanie jonów tlenu z powierzchni międzyfazowej przebiega niesymetrycznie. Jony te są wtedy odrywane w większości od jednego z ziarn ZnO i przemieszczają się wzdłuż granicy. W przypadku oddziaływania polem zmiennym, usuwanie jonów tlenu zachodzi symetrycznie względem środka granicy i dlatego degradacja charakterystyki I-V jest symetryczna.

2. Degradacja jest tym większa, im większa jest wartość przyłożonego pola elektrycznego, przy obciążeniu długotrwałym [150, 151, 158, 159, 175-177] lub impulsowym [174].

- Zwiększenie wartości napięcia wywołuje bezpośrednio wzrost siły napędowej elektromigracji, jak również wzrost temperatury próbki, co stymuluje degradację.

3. Degradacja jest tym większa, im dłuższy jest czas oddziaływania. Szybkość degradacji  $dV/dt$  lub  $dI/dt$  maleje jednak z upływem czasu [150-152, 158, 159, 175-177]. Szybkość degradacji ustala się po pewnym czasie i następnie, po upływie nawet tysięcy godzin, ponownie wzrasta, sygnalizując szybkie zniszczenie termiczne warystora /thermal runaway/ [155].

- Degradacja jest procesem ciągłym w czasie. W pierwszym jej stadium następuje transport jonów najsłabiej związanych ze strukturą i dlatego większa jest jej szybkość. Fakt ten potwierdzają również doświadczenia opisane w rozdziale 4.4.3., gdzie prowadzono cykliczną degradację. Próbką zdegradowana do pewnego poziomu wykazywała następnie częściowy powrót do własności początkowych, ale ponowne przyłożenie napięcia powodowało szybką degradację do stanu zakończenia poprzedniego cyklu. Ponieważ powrót odbywał się w temperaturze pokojowej, jony tlenu nie miały warunków do ponownego, silnego związania się ze strukturą - stąd łatwość ich kolejnego usunięcia. Ustalenie się szybkości degradacji świadczy o wyczerpaniu się jonów słabo związanych /np. chemisorbowanych w postaci  $\text{O}_2^-$ /. Ponowny wzrost szybkości degradacji jest związany ze wzrostem temperatury próbki.

4. Szybkość degradacji jest tym większa, im większa jest temperatura otoczenia [150-152, 158, 159, 175-177]

- Szybkość desorpcji tlenu z powierzchni ZnO zależy od temperatury - rozdział 2. Również przewodność zarówno granic ziarn, jak i fazy międzyziarnowej jest funkcją temperatury i dlatego degradacja jest aktywowana termicznie.

5. Przy oddziaływaniu napięciem zmiennym wzrost prądu czynnego /nie wynikającego z pojemności warystora/ może nastąpić dopiero po okresie inkubacji. W czasie inkubacji prąd może nawet maleć. Występowanie okresu inkubacji spotyka się tylko w niektórych próbkach, zwłaszcza w niskich temperaturach - zanika on po podwyższeniu temperatury [155, 158, 159, 175].

- Występowanie okresu inkubacji świadczy o nieobecności w strukturze słabo związanych jonów tlenu. Zauważalna degradacja rozpoczyna się dopiero po wytworzeniu odpowiedniego gradientu potencjału chemicznego.

6. Po odłączeniu oddziaływania degradującego, następuje w temperaturze pokojowej powrót charakterystyki I-V do stanu zbliżonego do wyjściowego. Zjawiska powrotu nie są jeszcze dostatecznie opisane w literaturze. Gupta i inni [158, 159, 175] podają na przykład, że powrót następuje w czasie dużo krótszym niż czas degradacji, podczas gdy warystory opisywane w pracy [178] nie wracały do stanu wyjściowego. W pracy [152] podano zależności czasowe i temperaturowe degradacji. Powtórne przyłożenie napięcia /po powrocie/ powoduje ponownie degradację - warystor zachowuje się w sposób odwracalny [158, 159, 175].

- Po odłączeniu oddziaływania degradującego mamy do czynienia ze zubożoną w tlen granicą aktywną dla przewodnictwa oraz wzbogaconymi w tlen obszarami fazy międzyziarnowej - rysunek 5.3. W warunkach słabej degradacji niemal wszystkie tlen, usunięty z obszaru aktywnego, znajduje się w fazie międzyziarnowej. Ze wzrostem stopnia degradacji i ze wzrostem temperatury coraz większa ilość tlenu ulega desorpcji do atmosfery. Wytworzony zostaje gradient potencjału chemicznego, zmierzający do ustanowienia sytuacji sprzed degradacji. W zależności od warunków powrotu /temperatura, czas, atmosfera/ może nastąpić powrót a nawet całkowite odbudowanie własności początkowych. Przy silnej degradacji powrót może w ogóle nie nastąpić, zwłaszcza w niskich temperaturach. Potwierdzają to wyniki badań opisanych w rozdziale 4.4.3. Próbkę firmy Siemens, które w ogóle nie wykazywały powrotu właściwości, miały szczególnie trudne ku temu warunki dzięki powłoce z tworzywa sztucznego, znacznie utrudniającej ponowną adsorpcję tlenu. Skłonność do powrotu jest cechą indywidualną warystorów; zależy od składu i technologii wytwarzania i stąd, prawdopodobnie, wynikają znaczne rozbieżności danych literaturowych, jak i wyników niniejszej pracy. Trudno jest również jednoznacznie ocenić to zjawisko, nie mając ściśle określonych informacji o procesie degradacji, zwłaszcza w aspekcie dyfuzyjnego przenoszenia masy czy desorpcji.

7. Szybkość powrotu do charakterystyki wyjściowej może być zwiększona przez wzrost temperatury [158].

- Powrót do charakterystyki wyjściowej polega na dyfuzyjnym transporcie tlenu pod wpływem gradientu potencjału chemicznego i jest aktywowany termicznie.

8. Postępująca degradacja warystora, zwłaszcza w warunkach obciążenia znacznie przewyższającego dopuszczalne, powoduje wzrost mocy wydzielanej na warystorze i - w konsekwencji - do jego zniszczenia termicznego [153, 179, 180].

## B. Własności dielektryczne

9. Pojemność warystora maleje wraz z postępującą degradacją prądem stałym /pojemność mierzona w zakresie częstotliwości  $10^2$ - $10^6$  Hz [150, 181]/.



10. Współczynnik strat dielektrycznych, w zakresie częstotliwości mniejszych od ok.  $5 \times 10^4$  Hz, rośnie wraz z postępującą degradacją, przy czym po oddziaływaniu prądem zmiennym zmiany są mniejsze [150].

11. Po usunięciu oddziaływania degradującego, pojemność powoli wraca do stanu wyjściowego [181].

12. Minimum w zależności pojemności i  $\text{tg } \delta$  od napięcia /pewien odpowiednik napięcia charakterystycznego/ przesuwają się w kierunku niższych napięć po degradacji prądem stałym. Zmiany odpowiednich napięć, przy polaryzacji zgodnej z uprzednim oddziaływaniem, są mniejsze niż przy polaryzacji odwrotnej [150, 173].

13. Badając zależność  $\text{tg } \delta$  od częstotliwości w zakresie  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  Hz, zaobserwowano występowanie czterech pików absorpcji dielektrycznej, odpowiadających energiom: 0,5; 0,3; 0,36; 0,27 eV. W wyniku degradacji położenie tych pików zmienia się [151].

- Zmiany własności elektrycznych warystorów nie były przedmiotem analizy w niniejszej pracy.

#### C. Zjawiska związane z wygrzewaniem zdegradowanych warystorów

14. Wygrzewanie zdegradowanego warystora w temperaturze 770-970 K powoduje powrót jego charakterystyki do stanu wyjściowego [150, 156, 172, 182].

- Wygrzewanie zdegradowanego warystora powoduje ponowną adsorpcję tlenu w obszarach aktywnych i powrót do własności wyjściowych.

15. Przy nagrzewaniu warystora, zdegradowanego wcześniej napięciem stałym, obserwuje się przepływ prądu aktywowanego termicznie /TSC - thermally stimulated current/ z maksimum w zakresie temperatur 620-820 K [150, 151, 176, 182, 183].

16. Wartość prądu TSC jest tym większa, im wyższa była temperatura oddziaływania degradującego oraz im wyższe było napięcie przyłożone do warystora [150, 183].

17. Wartość prądu TSC jest tym większa, im dłuższy był czas oddziaływania degradującego [150, 151, 183].

18. Temperatura występowania maksimum prądu TSC wzrasta wraz z wydłużeniem czasu i zwiększaniem temperatury oddziaływania degradującego [150, 183].

19. Temperatura występowania maksimum TSC w niewielkim stopniu zależy od wielkości napięcia degradującego [183].

20. Prąd TSC, obserwowany w atmosferze azotu, zachowuje taką samą wartość i zależność od temperatury, jak TSC obserwowany w atmosferze tlenu. Również powrót do charakterystyki wyjściowej zachodzi identycznie w obu atmosferach - w czasie obserwacji TSC [150].

- Prąd TSC jest prądem przepływu jonów tlenu, adsorbujących na powierzchni warystora i wracających do obszarów aktywnych dla przewodnictwa. Także jony, które w wyniku degradacji znalazły się na granicach równoległych do kierunku pola elektrycznego wracają do granic aktywnych. Zrozumiałe jest, że wartość prądu TSC, proporcjonalna do przepływającego ładunku, jest tym większa, im więcej jonów tlenu brało udział w degradacji, a więc rośnie ze wzrostem napięcia, temperatury i czasu oddziaływania. Prąd TSC jest mierzony przy stałej szybkości wzrostu temperatury, dlatego też jego maksimum przesuwa się do wyższych temperatur przy wyższym stopniu degradacji - maksimum odpowiada największej ilości wracających na pozycje wyjściowe jonów tlenu. W przypadku własności

ci 20 nie podano danych o wielkości degradacji - była ona prawdopodobnie na tyle mała, że powrót do własności początkowych nie był związany z wymianą tlenu z otoczeniem.

21. Badając degradację, po oddziaływaniu udarów prądowych o przeciwnych polaryzacjach, Sato i inni [157] stwierdzili występowanie prądów TSC również o dwóch polaryzacjach, jak w przypadku izolatorów, w których następuje gromadzenie się dwóch rodzajów ładunków. Zjawiska takie nie były obserwowane po degradacji prądem stałym.

- W zależności od polaryzacji oddziaływania, zgodnie z przedstawionym modelem, otrzymuje się przeciwne gradienty rozkładu koncentracji jonów tlenu w ceramice. Ich likwidowanie w czasie wygrzewania powoduje ruch jonów w kierunku zależnym od polaryzacji przy degradacji - stąd różna polaryzacja prądów TSC.

#### D. Inne zjawiska

22. Wygrzewanie warystorów w temperaturze 770-970 K w powietrzu lub w tlenie zmniejsza ich skłonność do degradacji [158, 159, 175, 177].

23. Wygrzewanie warystorów w temperaturze 770-970 K powoduje spadek napięcia charakterystycznego /wzrost prądu upływowego/ [117, 158, 159, 175, 181, 184].

- Wygrzewanie warystorów prowadzi do:

- obniżenia wartości napięcia charakterystycznego o ok. 10% względem wartości początkowej - rysunek 4.2.,
- przemian fazowych  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w fazie międzyciarnowej - rysunek 4.3., prowadzących do powstania fazy  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o znacznie mniejszym, w porównaniu do  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , przewodnictwie jonowym dla jonów tlenu,
- podwyższenia stabilności warystorów MOV oraz podwyższenia maksymalnej temperatury ich pracy - rysunek 4.8. i 4.7.

Zgodnie z proponowanym modelem następuje wtedy nieodwracalna desorpcja najsłabiej związanych jonów tlenu  $\text{O}_{2s}^-$  z powierzchni granic ziarn  $\text{ZnO-ZnO}$ . Ponieważ mają one swój udział w tworzeniu barier potencjału, proces ten objawia się przez obniżenie napięcia charakterystycznego. Następujące po wygrzewaniu oddziaływanie degradujące nie może już spowodować ruchu tych jonów. Dodatkowo, jony odprowadzane z aktywnej granicy ziarna w czasie degradacji natrafiają na barierę w postaci bardzo słabo przewodzącej fazy międzyciarnowej. W konsekwencji obserwuje się więc znaczny wzrost stabilności wygrzewanego warystora.

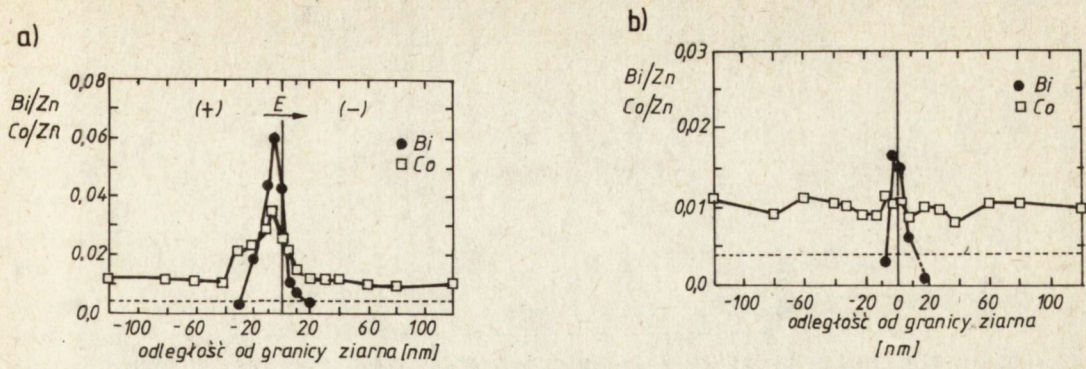
24. Przesunięcie charakterystyki I-V w wyniku wygrzewania jest mniejsze, gdy było prowadzone w tlenie pod ciśnieniem 10 atm - w porównaniu z powietrzem [177].

- Usuwanie jonów tlenu z ceramiki zachodzi wolniej przy wyższym ciśnieniu cząsteczkowym tlenu w atmosferze.

25. Dodatek fryty szklanej / $\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ / powoduje znaczny wzrost stabilności warystora [100, 182].

- Dodatek fryty szklanej najprawdopodobniej również utrudnia przemieszczanie się jonów tlenu w ceramice podczas degradacji.

26. Badając tworzywo w układzie  $\text{ZnO-Co}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Kingery i inni [119] stwierdzili, że w miarę postępowania degradacji następuje zmiana profilu koncentracji Bi na granicy ziarna  $\text{ZnO}$ , prostopadłej do kierunku pola elektrycznego, nie zawierającej fazy międzyciarnowej - rysunek 6.1. Maksimum koncentracji Bi przesuwa się ze środka granicy do wnętrza ziarna /o wartość rzędu 5 nm/.



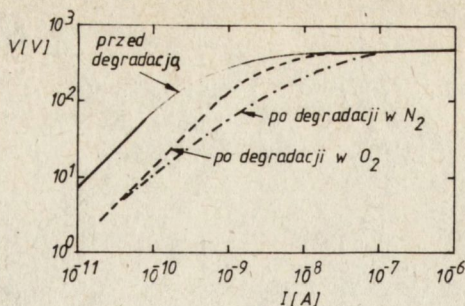
Rys. 6.1. Profile rozkładu koncentracji Bi i Co na granicach ziarna ZnO zdegradowanego warystora  
 a/ granica prostopadła do kierunku pola elektrycznego  
 b/ granica równoległa do kierunku pola elektrycznego  
 - - - - orientacyjna granica detekcji

Zaobserwowano również segregację Co na tej granicy ziarna na skutek degradacji. Na granicy równoległej do kierunku pola elektrycznego nie zaobserwowano zmian rozkładu koncentracji Bi i Co - rysunek 6.1b. Badania te stanowią pierwsze bezpośrednie potwierdzenie ruchu jonów w ceramice podczas degradacji.

- Proponowany mechanizm degradacji nie wyklucza możliwości transportu jonów innych niż tlen w kierunku prostopadłym do aktywnej granicy ziarna. Równocześnie można rozpatrywać i taki przypadek, gdy zmiana profilu rozkładu koncentracji następuje dzięki zmianie położenia środka granicy ziarna na skutek ubytku jonów tlenu. Autorzy pracy [119] podali, że przedstawione na rysunku 6.1. zmiany rozkładu koncentracji Bi i Co obserwowali po bardzo dużej degradacji prądem stałym. Nie podano danych o powrocie do stanu wyjściowego tej próbki. Na podstawie badań opisanych w rozdziale 4.4.3. można przypuszczać, że taki powrót nie nastąpił. Wyniki pracy [119] świadczą jednak, że w warunkach bardzo silnej degradacji mogą zaczynać działać mechanizmy dodatkowe w stosunku do powyżej opisanych. Na uwagę zasługuje fakt, że nie zaobserwowano zmian rozkładu koncentracji Bi i Co na granicy ziarna równoległej do kierunku pola elektrycznego. Zgodnie z rysunkiem 4.15. również i charakterystyka I-V tej granicy ziarna powinna być zdegradowana. Dyfuzja jonów dodatków nie jest więc główną przyczyną degradacji warystora MOV.

27. Wzrost prądu płynącego przez warystor przy  $V = \text{const.}$ , w temperaturze 440 K i w atmosferze azotu był większy niż w atmosferze tlenu /ciśnienie gazów - 0,4 MPa/ - rysunek 6.2. [163]. Różnice te malały wraz ze spadkiem temperatury, zanikając przy 360 K. Wielkość degradacji w niewielkim stopniu zależy od ciśnienia  $O_2$  i  $N_2$  w zakresie 0,1-0,6 MPa. Powrót do charakterystyki wyjściowej w powietrzu następuje, w coraz większym stopniu, wraz ze wzrostem temperatury /330-420 K/. W 450 K powrót zachodzi znowu w mniejszym stopniu. W atmosferze azotu, w 450 K, powrót w ogóle nie następuje.

- Ponieważ degradacja charakterystyki I-V jest wynikiem desorpcji jonów tlenu, zrozumiałym stał się fakt, że procesy te zachodzą łatwiej i szybciej w atmosferze o niższym ciśnieniu cząsteczkowym tlenu.



Rys. 6.2. Wpływ oddziaływania zmiennym polem elektrycznym, w różnych atmosferach gazowych, na charakterystykę I-V warystora z ZnO

28. Binesti i inni [165, 166] badali zmiany masy warystorów wygrzewanych w 920 K, przy ciśnieniu cząsteczkowym  $p_{O_2} = 10^{-20}$  atm. Warystor, wcześniej zdegradowany, wykazywał większy ubytek masy niż nowa próbka. W części zewnętrznej zdegradowanego warystora ubytek masy był większy i szybszy niż w części centralnej. W warystorze nie zdegradowanym zależności te były odwrotne. Wartości współczynników dyfuzji tlenu w ceramice, obliczone na podstawie wyników tych pomiarów, były o ok. 6 rzędów wielkości większe niż dla monokryształu ZnO - przykładowo  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ .

- Zmiany masy próbek mogą być związane z wieloma procesami i na razie trudno jest spekulować na temat ich pochodzenia. Doświadczenia z tej pracy wykazują jednak, że transport jonów tlenu jest w tworzywie warystorowym możliwy i zachodzi on znacznie łatwiej niż w czystym ZnO.

29. Einzinger [124] opisywał wpływ stopnia utlenienia tlenku manganu w tworzywie warystorowym na jego skłonność do degradacji, która malała ze spadkiem zawartości tlenu w tlenku. Charakterystyka I-V była również stabilizowana w atmosferze utleniającej - ciekłego  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Również i w tym przypadku środowisko utleniające powodowało zmniejszenie skłonności warystora do degradacji.

30. Einzinger [73, 99] badał degradację charakterystyki I-V pojedynczych granic ziarn w ceramice. Badając zależność C/V/ stwierdził on występowanie polaryzacji przy niskich częstotliwościach, tworzącej się w wyniku ruchu jonów w warstwie międzyziarnowej.

- Zjawisko to świadczy o możliwości ruchu jonów tlenu w fazie międzyziarnowej.

31. Eda [180] stwierdził, że warystory zawierające dodatek  $\text{Pr}_3\text{O}_{11}$ , a nie zawierające  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nie ulegają degradacji.

- Brak fazy międzyziarnowej, łatwo przewodzącej jony tlenu, utrudnia procesy jego transportu i tym samym utrudnia degradację charakterystyki I-V warystora.

Powyższa dyskusja własności warystorów MOV wskazuje na możliwość ich wyjaśnienia na podstawie przedstawionego w rozdziale 5 modelu mechanizmu degradacji. Pomiaru wykonane podczas realizacji niniejszej pracy również wskazują na słuszność tego modelu.

W rozdziale 4.4. pokazano, że degradacja własnych próbek warystorów z ZnO jest aktywowana termicznie i w dużym stopniu zależy od wielkości przyłożonego napięcia, podobnie jak jest to opisywane w literaturze. Przebieg cyklicznej próby degradacji, której wyniki pokazano na rysunku 4.9., można wyjaśnić następująco:

W czasie pierwszego cyklu degradacji, w pierwszym jej etapie, z obszaru aktywnego dla przewodnictwa granicy ziarna ZnO-ZnO zostają usuwane najsłabiej związane jony tlenu, adsorbowane na przykład w postaci  $O_{2s}^-$ . Adsorpcja tego typu może zachodzić już w temperaturze pokojowej - rozdział 2.1.1. Po zakończeniu tego procesu obserwuje się spadek szybkości wzrostu prądu. Zaczynają wtedy zachodzić procesy odrywania się chemisorbowanych jonów tlenu  $O_s^-$  /rys. 5.2./, które zgodnie z rysunkiem 5.3. odpływają z aktywnej granicy ziarna. Następuje stopniowe zmniejszanie się wysokości bariery potencjału. Pozostawienie próbki na 19 h bez oddziaływania napięcia powoduje ponowną adsorpcję jonów  $O_{2s}^-$ . Procesy te nie zachodzą do końca wobec krótkiego czasu powrotu.

W następnym cyklu degradacja rozpoczyna się więc od nieco wyższego poziomu prądu. Podobne zjawiska można zaobserwować w trzecim cyklu degradacji. Pierwszy etap degradacji w cyklach 2 i 3 był znacznie krótszy niż w cyklu 1, co świadczy o tym, że w krótkim czasie przerwy pomiędzy cyklami adsorpcji uległa mniejsza ilość jonów  $O_{2s}^-$ . Drugi etap degradacji /o mniejszej szybkości wzrostu prądu/ w 2 i 3 cyklu rozpoczyna się w punkcie osiągniętym na końcu poprzedniego cyklu. Świadczy to o tym, że w temperaturze pokojowej w tak krótkim czasie nie zachodzi ponowna chemisorpcja jonów  $O^-$ . W przerwie pomiędzy 3 i 4 cyklem utrzymywano podwyższoną temperaturę 320 K. Pierwszy etap degradacji rozpoczął się od jeszcze wyższego poziomu prądu. Zgodnie z rysunkiem 2.2. podwyższona temperatura utrudniała procesy adsorpcji jonów  $O_{2s}^-$ . Drugi etap degradacji w tym cyklu rozpoczął się jednak od poziomu prądu niższego niż w końcu trzeciego cyklu. Wskazuje to, że w tej temperaturze mogły już zachodzić procesy przemieszczeń jonów  $O^-$  i ich ponowne wbudowywanie się w poprzednio opuszczone pozycje. Wydłużenie czasu przerwy przed cyklami 5 i 6 spowodowało obniżenie się poziomu rozpoczęcia pierwszego etapu degradacji w stopniu zależnym od czasu trwania przerwy /44 i 144 h/. Poziom rozpoczęcia się drugiego etapu degradacji nie uległ jednak zmianie. Wynika z tego, że zachowanie się warystora z ZnO podczas cyklicznej próby degradacji może być łatwo wyjaśnione na podstawie przedstawionego modelu mechanizmu tego zjawiska. Jak już wspomniano, po wygrzewaniu w temperaturze 770 K własności próbek powracały całkowicie do stanu początkowego.

W czasie cyklicznej próby degradacji warystory były poddawane stosunkowo łagodnym oddziaływaniom - niska temperatura i napięcie. Po zaostrzeniu warunków degradacji /wyższa gęstość prądu i temperatura na skutek samonagrzewania nie chłodzonej próbki/ obserwowano odmienny przebieg zjawiska powrotu - rysunki 4.10. i 4. 11. Można sądzić, że w warunkach największego oddziaływania doszło do częściowego usunięcia z obszarów aktywnych granic ziarn najsilniej związanych ze strukturą, chemisorbowanych jonów  $O_s^{2-}$ . Jak to wynika z rysunków 4.10a i 4.11a zaobserwowano tylko niewielki powrót, związany prawdopodobnie z ponowną adsorpcją jonów  $O_{2s}^-$  /w czasie do ok. 1 h/. Temperatura pokojowa nie aktywuje wystarczająco chemisorpcji jonów  $O_s^{2-}$ , które nie wbudowują się w struk-

turę nawet po upływie długiego czasu. Zgodnie z rysunkiem 2.2. procesy takie mogłyby zachodzić dopiero w temperaturze ok. 600 K - co zostało potwierdzone doświadczalnie. Nie obserwuje się także zmniejszania asymetrii charakterystyki I-V zdegradowanego warystora, co świadczy o braku wymiany tlenu między dwoma sąsiednimi obszarami barier potencjału na granicy ziarna. W przypadku mniejszej degradacji /rys. 4.10b/ powrót następował nieustannie, w czasie ok. 5000 min. Zachodziła wtedy najprawdopodobniej częściowa, ponowna adsorpcja jonów  $O_s^-$  w dużą ilość miejsc wolnych, pozostawionych po degradacji znacznie silniejszej niż w przypadku warystorów z próby cyklicznej. W przypadku niewielkiej degradacji /rys. 4.10c, 4.11b/ obserwowano niemal całkowity powrót do własności początkowych. Wyniki tych pomiarów wskazują, że wielkość i parametry degradacji mogą wywołać różne zmiany w strukturze obszaru aktywnego i, w konsekwencji, różne przebiegi procesu powrotu do własności wyjściowych. W szczególnych przypadkach dużej degradacji powrót może zostać całkowicie zahamowany. Z przedstawionego modelu wynika, że silna degradacja, zwłaszcza w wysokiej temperaturze, spowoduje usunięcie części jonów tlenu z objętości próbki. W celu określenia przebiegu powrotu należałoby wziąć wówczas pod uwagę również procesy wymiany masy z otoczeniem, adsorpcji na powierzchni elektrod, transportu przez elektrodę itd. Zagadnienia te nie były jednak przedmiotem niniejszej pracy. Opisane zahamowanie przebiegu powrotu obserwowano też na komercyjnych próbkach firmy Siemens, sądząc według wartości nieliniowości, zdegradowanych w ostrych warunkach. Czynnikiem dodatkowo utrudniającym wymianę tlenu z otoczeniem w niskiej temperaturze była w tym przypadku powłoka z tworzywa sztucznego.

Pomiary degradacji dla przestrzennych kierunków przewodzenia - rysunki 4.13 - 4.15. - wykazały, że procesy degradacji w jednym kierunku mają wpływ na stabilność w kierunku prostopadłym.

W rozdziale 5. wykazano, że przewodzenie odbywa się w tym przypadku przez różne fragmenty granic ziarn ZnO-ZnO. Związek degradacji w obu kierunkach można wytłumaczyć za pomocą przedstawionego modelu. Degradacja w kierunku 2 /rys. 4.14./ spowodowała znaczne, asymetryczne zmiany charakterystyki prądowo-napięciowej /prąd degradacji  $5 \text{ mA/cm}^2$ /. Dzięki procesom transportu tlenu po granicach ziarn, zubożeniu w tlen uległy również obszary granic równoległych do kierunku pola elektrycznego. Po odłączeniu napięcia następował powrót tlenu do obszarów aktywnych w obu kierunkach. Degradacja w kierunku prostopadłym do kierunku 2 była symetryczna - rysunek 4.15. Zgodnie z modelem żadna ze stron granicy ziarna, równoległej do kierunku pola elektrycznego nie jest uprzywilejowana pod względem desorpcji tlenu - w przeciwieństwie do granicy prostopadłej do kierunku pola elektrycznego. W warunkach słabej degradacji /gęstość prądu  $1 \text{ mA/cm}^2$ / nie obserwowano zmian w kierunku prostopadłym lub nawet nieznaczny wzrost napięcia, połączony z niewielką asymetrią charakterystyki I-V - rysunek 4.13. Wytłumaczeniem tego zjawiska mogłaby być teza, że jony tlenu, odpływając z granicy prostopadłej, gromadzą się chwilowo na granicy równoległej, gdzie mogą nawet zwiększyć wysokość bariery potencjału. Jony te są jednak bardzo słabo związane i już sam pomiar charakterystyki powoduje ich przesunięcia i gromadzenie się przy jednej z barier. Objawia się to asymetrią charakterystyki I-V.

W rozdziale 4. pokazano, że warystory ZnO wytworzone z proszków mieszanych z wodą cechuje znacznie mniejsza stabilność niż warystory wykonane z tworzywa

mieszanego "na sucho". Obecnie nie ma bezpośrednich dowodów doświadczalnych, wyjaśniających to zjawisko. Przyjmując przedstawioną interpretację zjawiska degradacji, można sądzić, że granica ZnO-ZnO powstała na ziarnach proszku mieszanego w wodzie z jednej strony stanowi łatwiejszą drogę dla dyfuzji jonów tlenu. Z drugiej strony, adsorbowane jony tlenu mogą być słabiej związane z taką granicą i mniejsza jest energia potrzebna do oderwania takiego jonu i obniżenia bariery potencjału. Za pierwszym z tych czynników przemawia obserwowany fakt szybkiego powrotu do własności wyjściowych warystorów wykonanych z tworzyw mieszanych w środowisku wodnym.

Badania faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w tworzywie warystorowym wykazały, że po spieczeniu zawiera ono fazy  $\delta$  i  $\beta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Wyrzwanie prowadzi do przemiany polimorficznej w  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Przemiana ta zachodzi całkowicie w temperaturze 930 K, jak to wynika z rysunku 2.7., przemiana  $\delta \rightarrow \gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  może spowodować zmniejszenie przewodnictwa jonowego dla jonów tlenu w temperaturze pokojowej, nawet o 10 rzędów wielkości. Zgodnie z wynikami badań mikrostruktury faza międzyziarnowa zawiera pewne ilości pozostałych tlenków. Ilość ich jest jednak niewielka, skoro zachowane zostały parametry sieciowe faz  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - rysunek 4.3. Można więc sądzić, że wielkość przewodnictwa jonowego, a zwłaszcza różnica przewodnictwa faz  $\delta$  i  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  została zachowana. Na rysunku 2.7., powstałym przez ekstrakcję wyników pracy [60], faza  $\beta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ma przewodnictwo jonowe jeszcze niższe niż  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Badania te przeprowadzano na czystym  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Ostatnio Miyayama i inni [68, 72] wykazali, że w zależności od zawartości  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  w  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz szybkości chłodzenia po spiekaniu mogą tworzyć się zarówno  $\beta$ , jak i  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Honnart i inni [70] opisywali wysokie przewodnictwo jonowe fazy  $\beta$  w układzie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -PbO. Kompleksowe badania Takahashi i innych [64-67, 71, 185, 186] pozwalają na stwierdzenie, że po spiekaniu tworzywa warystorowego na granicach ziarn ZnO tworzy się faza międzyziarnowa o wysokim przewodnictwie dla jonów tlenu. Po wygrzewaniu w temperaturze 870-920 K faza ulega przemianie w  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  o niskim przewodnictwie.

Wyrzwanie w tym zakresie temperatur powoduje także spadek napięcia charakterystycznego warystora i znaczną poprawę jego stabilności.

Prezentowana w niniejszej pracy próba interpretacji mechanizmu degradacji z pewnością nie wyczerpuje wszystkich zjawisk składających się na proces niestabilności. Wydaje się jednak, że opisane zjawiska mogą stanowić podstawową przyczynę zmian charakterystyki prądowo-napięciowej warystora podczas pracy. Nie wyklucza się przy tym innych zjawisk, na przykład przesuwania się profili koncentracji jonów Bi na granicy ZnO-ZnO. Przedstawiony model jest zbieżny z najogólniejszym spojrzeniem na zjawisko degradacji, prezentowanym przez Philippa i Levinsona [162], wszystkie bowiem opisywane przez tych autorów czynniki wpływające na zmianę charakterystyki I-V można powiązać z oddziaływaniem tlenu na granicę ziarna ZnO-ZnO.

Tworzywa warystorowe z ZnO są przedstawicielami rozwijającej się obecnie gałęzi tworzyw ceramicznych III generacji. W innych materiałach tej grupy występują podobne zjawiska i problemy technologiczne. Przykładowo, coraz częściej stosowanym materiałem na warystory niskonapięciowe są tworzywa, których głównym składnikiem jest  $\text{TiO}_2$  [187-189]. Ich zastosowanie umożliwia otrzymanie warystorów o napięciu charakterystycznym rzędu kilku volt, co jest niemożliwe

do osiągnięcia w przypadku spiektów z ZnO. Levinson [190] stwierdził, że oddziaływanie tlenu z powierzchnią  $TiO_2$  ma istotne znaczenie w kształtowaniu jego nieliniowego przewodnictwa. Jony tlenu ulegają adsorpcji podczas spiekania, które musi być prowadzone w powietrzu lub w tlenie. Autor ten uważa, iż podobne zjawiska zachodzą również w warystorach ZnO.

Rödel i Tomandl [191] prezentują model mechanizmu degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej  $BaTiO_3$  z dodatkiem Mn w warunkach oddziaływania stałym wysokim napięciem. Tworzywo to jest stosowane na kondensatory z warstwą graniczną. Autorzy ci wykazują, że degradacja w tym tworzywie następuje na skutek elektromigracji jonów w kierunku elektrody i ich desorpcji do atmosfery. Jony tlenu poruszają się głównie po ścieżkach łatwej dyfuzji, a więc po granicach ziarn.

Zdaniem autora przedstawiona próba interpretacji mechanizmu degradacji warystorów ZnO mieści się w grupie prezentowanych ostatnio prac wiążących własności /np. elektryczne/ materiałów ceramicznych z oddziaływaniem atmosfery. Wpływ atmosfery pracy na własności użytkowe materiałów ceramicznych był dotychczas często pomijany w pracach badawczych.

## 7. WNIOSKI

Celem niniejszej pracy było przedstawienie własnej interpretacji mechanizmu degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej warystora MOV w warunkach pracy. Qasi ilościowy model takiego mechanizmu przedstawiono w rozdziale 5. Prezentowany model następująco opisuje zjawisko degradacji charakterystyki I-V:

- degradacja i powrót do charakterystyki wyjściowej warystora MOV są związane z procesami desorpcji i adsorpcji jonów tlenu na aktywnych dla przewodnictwa granicach ziarn ZnO-ZnO. Jony tlenu w warunkach degradacji i powrotu są transportowane wzdłuż granic ziarn ZnO i przez fazę międzyziarnową. W przypadku silnej degradacji następuje wymiana tlenu z atmosferą;

- szybkość degradacji warystora MOV /szybkość wzrostu prądu w czasie/ może się zmieniać w czasie procesu. Jest to wynikiem desorpcji jonów tlenu adsorbowanych w różnych postaciach. Wraz ze wzrostem temperatury, czasu i napięcia degradującego następuje desorpcja coraz silniej związanych, chemisorbowanych jonów tlenu. Temperatura i napięcie aktywują także procesy elektromigracji jonów tlenu;

- kinetyka i wielkość powrotu do charakterystyki wyjściowej zależą od warunków obciążenia przy degradacji. W silnie zdegradowanych warystorach może w ogóle nie występować zjawisko powrotu /w temperaturze pokojowej/. Powrót do charakterystyki wyjściowej jest aktywowany cieplnie - degradacja zanika po wygrzewaniu warystora;

- wykazano, że proces przewodnictwa następuje jedynie przez fragmenty granic ziarn o określonej orientacji przestrzennej względem kierunku pola elektrycznego. Powierzchnia tych fragmentów obejmuje mniej niż 1/6 całkowitej powierzchni ziarn i jest dodatkowo zmniejszana na skutek obecności nie przewodzącej fazy międzyziarnowej. W kierunkach prostopadłych do siebie przewodnictwo odbywa się przez różne, niezależne od siebie, fragmenty granic ziarn;

- zjawiska degradacji w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach są związane ze sobą. Przedstawiony model wyjaśnia ten fakt dyfuzją desorbowanego tlenu po granicach ziarn ZnO;



- za pomocą modelu opisanego w rozdziale 5. można wyjaśnić zjawiska związane z degradacją warystorów MOV, opisywane w literaturze. Jedynie własności dielektryczne warystorów nie zostały szczegółowo omówione;

- w czasie wygrzewania warystorów w temperaturze 770-970 K obserwuje się jednocześnie obniżenie napięcia charakterystycznego, średnio o 10%, przemiany polimorficzne międzyziarnowej fazy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  /  $\delta$  lub  $\beta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $\rightarrow$   $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ / oraz poprawę stabilności warystora;

- przemiana polimorficzna  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  po wygrzewaniu powoduje zmniejszenie przewodnictwa jonowego tej fazy i tym samym wpływa na wzrost stabilności warystora;

- badania mikrostruktury tworzyw warystorowych wskazują na fakt, że faza międzyziarnowa nie otacza w sposób ciągły ziarn  $\text{ZnO}$ . Aktywne dla przewodnictwa są granice nie zawierające tej fazy - wzbogacone w atomy dodatków do  $\text{ZnO}$  homo-złącza  $\text{ZnO-ZnO}$ ;

- konsekwencją przedstawionego modelu mechanizmu degradacji powinna być zależność procesów degradacji i powrotu od ciśnienia cząstkowego tlenu w atmosferze zewnętrznej. Wydaje się, że należałoby zbadać te procesy w warunkach różnych temperatur;

- pogłębienia wymaga wiedza na temat zależności skłonności warystora do degradacji od jego składu chemicznego, co ma również duże znaczenie praktyczne;

- prezentowana interpretacja mechanizmu degradacji warystorów MOV jest zbliżona z poglądami na temat podobnych zjawisk występujących w innych materiałach, np.  $\text{BaTiO}_3$  czy  $\text{TiO}_2$ . Celowe wydają się więc prace nad uogólnieniem poglądów na temat wpływu adsorpcji tlenu na własności elektryczne tworzyw ceramicznych. Możliwy jest opis tego typu zjawisk dla wszystkich tworzyw ceramicznych III generacji. Próby takiego opisu, podejmowane już np. przez Yana [54-56], powinny być kontynuowane. Mogą one wskazać na możliwość wytworzenia tworzyw ceramicznych z warstwą interziarnową z innych tlenków prostych lub złożonych.

/Tekst dostarczono 1987.09.18/

## LITERATURA

1. Szymański A.: Technical mineralogy and petrography, PWN-Elsevier, w druku
2. Szymański A.: Gosp. Sur. Min., z. 2 /1987/, w druku
3. Matsuoka M., Masuyama T., Iida Y.: Jpn.J.Appl.Phys., 8, 1275 /1969/
4. Matsuoka M.: Jpn.J.Appl.Phys., 10/6/, 736 /1971/
5. Matsuoka M.: Adv. in Ceramics, vol. 1 - Grain boundary phenomena in electronic ceramics, ed. by L.M. Levinson, P.C.Hill, Copyr. by The Am.Ceram. Soc., Inc., Columbus, Ohio /1981/, s. 290
6. Harnden J.D., Martzloff F.D., Morris W.G., Golden F.G.: Electronics, 45/21/, 91 /1972/
7. SIOV Metalloxid-Varistoren - katalog firmy Siemens /1978/79/
8. Metalloxid-Varistoren SIOV - katalog firmy Siemens /1980/81/
9. Transient-voltage suppression manual, sec.ed. - katalog firmy General Electric /1978/
10. Philips Data Handbook, Compon. and Mat., Pt 11, March /1984/
11. Machine Design, 57/10/, 8 /1985/
12. Hieda S., Kobayashi M., Furuya N., Kondo N., Mitani K., Aizawa T.: Meiden Rev., 46/2/, 17 /1975/
13. Meiden Rev., 55/1/, 1 /1979/
14. Kobayashi M., Mizuno M., Aizawa T., Hayashi M., Mitani K.: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, PAS-97, 1149 /1978/
15. Sakshaug E.C., Kresge J.S., Miske S.A. /Jr./: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, PAS-96 /2/, 647 /1977/
16. Awdiejenko B.K., Bronfman A.I. et al.: Elektrizestwo, 9, 61 /1976/
17. Graciet M., Salmon R.: The Bull. of the Bismuth Institute, Third Quarter /1981/
18. Tomnaga S., Azumi K., Nitta T., Nagai N., Imataki M., Kuwabara H.: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, PAS-98 /3/, 805 /1979/
19. Tomnaga S., Azumi K., Shibuya Y., Imataki M., Fujiwara Y., Nishida S.: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, PAS-98 /6/, 1860 /1979/
20. Tomnaga S., Shibuya Y., Fujiwara Y., Imataki M., Nitta T.: IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, PAS-99 /4/, 1548 /1980/
21. Aleksandrow W.W., Pruzinina W.I.: Elektrotechnika, 7, 29 /1979/
22. ASEA Cat., Ed. 1, File L, part 2 /1982/
23. Castleberry D.E.: IEEE Trans. Electron. Dev., ED-26 /8/, 1123 /1979/
24. Levinson L.M., Castleberry D.E., Becker C.A.: J.Appl.Phys., 53 /5/, 3859 /1982/
25. Philipp H.R., Levinson L.M.: J.Appl.Phys., 52 /2/, 1083 /1981/
26. Kumagai A.: JEE, Nov. /1982/, str. 86
27. Kulwicki B.M.: J.Phys.Chem.Solids, 45 /10/, 1015 /1984/
28. Samsonov G.V. /Ed./: The Oxide Handbook, IFI/Plenum, New York /1973/
29. Neumann G.: Current Topics in Materials Science, vol. 7, ed. by E. Kaldis, North-Holland Publ. Co., Amsterdam /1981/, rozdz. 3, s. 153
30. Mohanzy G.P., Azaroff L.V.: J.Chem.Phys., 35 /4/, 1268 /1961/
31. Kröger F.A., Vink H.J.: Physica, 3, 307 /1954/
32. Hagemark K.I., Toren P.E.: J.Electrochem.Soc., 122 /7/, 992 /1975/
33. Li P.W., Hagemark K.I.: J.Solid State Chem., 12 /3/4/, 371 /1975/
34. Hagemark K.I., Chacka L.C.: J.Solid State Chem., 15 /3/, 261 /1975/
35. Hagemark K.I.: J.Solid State Chem., 16 /3/4/, 293 /1976/
36. Kröger F.A.: Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland Publ.Co., Amsterdam /1964/
37. Sukkar M.H., Tuller H.L.: Adv.in Ceramics, vol. 7, Additives and interfaces in electronic ceramics, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Ohio /1983/, s. 71
38. Mahan G.D.: J.Appl.Phys. 54 /7/, 3825 /1983/
39. Jae Shi Choi, Chul Hyun Yo: J.Phys. Chem.Solids, 37 /12/, 1149 /1976/
40. Neumann G.: Current Topics in Materials Science, vol. 7, ed. by E. Kaldis, North-Holland Publ.Co., Amsterdam /1981/, rozdz. 3, s. 279
41. Stevenson D.A.: Atomic Diffusion in Semiconductors, ed. by D. Shaw. Plenum Press, London and New York /1973/
42. Bonasewicz P., Hirschwald W., Neumann G.: Transport in Non-stoichiometric Compounds, ed. by J. Nowotny, PWN, Warszawa 1982, s. 153
43. Dereń J., Haber J., Pampuch R.: Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa 1977

44. Cimino A., Molinari E., Cramerossa F.: J. Catal., 2 /4/, 315 /1963/
45. Hannay N.B. /ed./: Semiconductors, Reinhold Publ. Co., New York /1950/
46. Bonasewicz P., Littbarski R.: Current Topics in Materials Science, vol. 7, ed by E. Kaldis, North-Holland Publ.Co., Amsterdam /1981/ rozdz. 3, s. 371
47. Göpel W. Lampe U.: Phys. Rev.B, 22 /12/, 6447 /1980/
48. Göpel W.: Surf.Sci., 62 /1/, 165 /1977/
49. Lagowski J., Sproles E.S. /Jr/, Gatos H.C.: J.Appl.Phys., 48 /8/, 3566 /1977/
50. Dorn R., Lüth H.: Surf.Sci., 68, 385 /1977/
51. Heiland G., Kunstmann P.: Surf.Sci., 13 /1/, 72 /1969/
52. Grunze M., Hirschwald W., Thull E.: Thin Solid Films, 37 /3/, 351 /1976/
53. Glemza R., Kokes R.J.: J.Phys.Chem, 69 /10/, 3254 /1965/
54. Yan M.F., Cannon R.M., Bowen H.K., Coble R.L.: J.Am.Ceram.Soc., 60 /3-4/, 120 /1977/
55. Yan M.F., Cannon R.M., Bowen H.K.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/
56. Yan M.F.: Int.Conf.Science of Ceramics 13, Orleans, 9-11 Sept. /1985/
57. Chon H., Pajares J.: J.Catal., 14 257 /1969/
58. Kwan T.: Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, Moskwa 1968, ed. by K. Hauße, T. Wolkenstein, de Gruyter, Berlin /1969/
59. Medernach J.W., Snyder R.L.: J.Am.Ceram.Soc., 61 /11/12/, 494 /1979/
60. Harwig H.A., Gerards A.G.: J.Solid State Chem., 26 /3/, 265 /1978/
61. Medernach J.W., Snyder R.L.: Am.Ceram.Soc.Depository Service ACSD-147
62. Levin E.M., Roth R.S.: J.Res.Nat.Bur.Stand. - A.Physics and Chemistry, 68A /2/, 197 /1964/
63. Sazonov G.M., Batog W.N., Stepaniuk T.W., Fiedorow P.M.: Zurnal Neorg. Chemii, 16 /3/, 865 /1970/
64. Takahashi T., Iwahara H.: J.Appl.Electrochem., 3, 65 /1973/
65. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.: J.Appl.Electrochem., 5 /3/, 197 /1975/
66. Takahashi T., Iwahara H., Arao T.: J.Appl.Electrochem., 5 /3/, 187 /1975/
67. Takahashi T., Iwahara H. Esaka T.: J.Electrochem.Soc., 124 /10, 1563 /1977/
68. Miyayama M., Katsuta S., Suenaga Y., Yanagida H.: J.Am.Ceram.Soc., 66 /8/, 585 /1983/
69. Miyayama M., Suenaga Y., Yanagida H.: J.Mater.Sci., 18, 3023 /1983/
70. Honnart F., Boivin J.C., Thomas W., de Vries J.K.: Solid State Ionics, 98 /10/, 921 /1983/
71. Takahashi T., Iwahara H.: Mat.Res.Bull., 13 /12/, 1447 /1978/
72. Miyayama M., Terada H., Yanagida H.: J.Am.Ceram.Soc., 64 /1/, C19 /1981/
73. Einzinger R.: doktors rer.nat Thesis /1982/
74. Mukae K., Tsuda K., Nagasawa I.: Jpn.J.Appl.Phys., 16 /8/, 1361 /1977/
75. Bhushan B., Kashyap S.C., Chopra K.L.: Appl.Phys.Lett., 38 /3/, 160 /1981/
76. Bhushan B., Kashyap S.C., Chopra K.L.: J.Appl.Phys., 52 /4/, 2932 /1981/
77. Pat. USA 3.999.159, 4.031.498; Pat. RFN: 2450108, 2514998
78. Snow G.S., White S.S., Cooper R.A., Armijo J.R.: Am.Ceram.Soc.Bull., 59 /6/, 617 /1980/
79. Snow G.S., Cooper R.A.: Ceram.Bull., 59 /5/, 550 /1980/
80. Lauf R.J. Bond W.D.: Ceram.Bull., 63 /2/, 278 /1984/
81. Ceram.Bull., 62 /10/, 1089 /1983/
82. Hozer L., Szymański A.: Prace ITME, z. 9, 1 /1983/
83. Eda K.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/
84. Kostić P., Milosević O., Uskoković D.: Sci.Sintering, 16 /2/, 127 /1984/
85. Carlson W.G., Gupta T.K.: J.Appl.Phys., 53 /8/, 5746 /1982/
86. Spraw. wewn. ITME nr 13/820131/85, /1986/
87. Okuma H., Amiji N., Suzuki M., Tanno Y.: Adv. in Ceramics, vol. 7, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1983/, s. 41
88. Tamamura T., Kobayashi M., Takada Y., Sato K.: Adv. in Ceramics, vol. 7, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1983/, s. 50
89. Miyoshi T., Maeda K., Takahashi K., Yamazaki T.: Adv. in Ceramics, vol. 1, ed. by L.N. Levinson, D.C. Hill, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1981/, s. 309

90. Mahan G.D.: J.Appl.Phys., 55 /4/, 980 /1984/
91. Morris W.G.: J.Vac.Sci.Technol., 13 /4/, 926 /1976/
92. Mukae K., Tsuda K., Nagasawa I.: J.Appl.Phys., 50 /6/, 4475 /1979/
93. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: J.Appl.Phys., 50 /4/, 2799 /1979/
94. van Kemenade J.T.C., Eijnthoven R.K.: Ber.Dtsch.Keram.Ges., 52 /7/, 243 /1975/
95. Dutta S.K., Spriggs R.M.: Sci.Sintering, 11 /special/, 93 /1979/
96. Wong J.: J.Appl.Phys., 47 /11/, 4971 /1976/
97. van Kemenade J.T.C., Eijnthoven R.K.: J.Appl.Phys., 50 /2/, 938 /1979/
98. Einzinger R.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 343
99. Einzinger R.: Adv. in Ceramics, vol. 1, ed. by L.M. Levinson, D.C. Hill, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1981/, s. 359
100. Brückner W., Bather K.H., Moldenhauer W., Wolf M., Lange F.: Phys.Stat.Sol., 59a /1/, K1 /1980/
101. Emtage P.R.: J.Appl.Phys., 50 /11/, 6833 /1979/
102. Hozer L., Kozłowska H.: Mat.Elektr., 1 /57/, 28 /1987/
103. Inada M.: Jpn.J.Appl.Phys., 17 /1/, 1 /1978/
104. Inada M.: Jpn.J.Appl.Phys., 17 /4/, 673 /1978/
105. Inada M.: Jpn.J.Appl.Phys., 19 /3/, 409 /1980/
106. Inada M., Matsuoka M.: Adv. in Ceramics, vol. 7, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1983/, s. 91
107. Santhanam, A.T., Gupta T.K., Carlson W.G.: J.Appl.Phys., 50 /2/, 852 /1979/
108. Levine D.: CRC Crit.Rev.Solid State Sci., 5 /4/, 597 /1975/
109. Clarke D.R.: J.Appl.Phys., 50 /11/, 6829 /1979/
110. Clarke D.R.: J.Appl.Phys., 49 /4/, 2407 /1978/
111. Clarke D.R.: J.Am.Ceram.Soc., 63 /1-2/, 104 /1980/
112. Clarke D.R.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 3
113. Morris W.G., Cahn J.W.: Grain Boundaries in Engineering Materials, ed. by J.W. Walters, J.H. Westbrook, D.A. Woodford, Claitors, Baton Rouge, La. /1975/
114. Hozer L., Kołaczk M.: Zbiór referatów V Sympozjum Ceramiki, Serock, wrzesień /1984/, s. 222  
Hozer L., Kołaczk M.: Zbiór referatów 9.Int.Baustoff und Silikattagung, June 17-21, Weimar /1985/
115. Hozer L.: Mat. Elektr., 4 /52/, 7 /1985/
116. Takemura T., Kobayashi M., Takada Y., Sato K.: J.Am.Ceram.Soc., 69 /5/, 430 /1986/
117. Inada M.: Jpn.J.Appl.Phys., 18 /8/, 1439 /1979/
118. Kingery W.D., van der Sande J.B., Mitamura T.: J.Am.Ceram.Soc., 62 /3-4/, 221 /1979/
119. Yet-Ming Chiang, Kingery W.D., Levinson L.M.: J.Appl.Phys., 53 /3/, 1765 /1982/
120. Williams P., Krivanek O.L., Thomas G.: J.Appl.Phys., 51 /7/, 3930 /1980/
121. Einzinger R.: Ber.Dtsch.Keram.Ges., 52 /7/, 244 /1975/
122. Einzinger R.: Appl.Surf.Sci., 3 /3/, 390 /1979/
123. Einzinger R.: Ber.Dtsch.Keram.Ges., 55 /6/, 329 /1978/
124. Einzinger R.: Appl.Surf.Sci., 1 /3/, 329 /1978/
125. Baumgartner I., Einzinger R.: Sintering - Theory and Practice. Proceed. 5th Intern. Round Table Conf. on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, 7-10 Sept. 1981, ed. by D. Kolar, S. Pečovnik, M.M. Ristić, Material Sci. Monographs, vol. 14 Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 367
126. van Kemenade J.T.C., Eijnthoven R.K.: Ber.Dtsch.Keram.Ges., 52 /7/, 243 /1975/
127. Philipp H.R., Levinson L.M.: J.Appl.Phys., 48 /4/, 1621 /1977/
128. Levinson L.M., Philipp H.R.: J.Appl.Phys., 46 /3/, 1332 /1975/
129. Levinson L.M., Philipp H.R.: J.Solid State Chem., 12 /3/4/, 292 /1975/
130. Eda K.: J.Appl.Phys., 49 /5/, 2964 /1978/
131. Vandanamme L.K.J., Brugman J.C.: J.Appl.Phys., 51 /8/, 4240 /1980/
132. Bernasconi J., Klein H.P., Knecht B., Strassler S.: J.Electron.Mater., 5 /5/, 473 /1976/
133. Knecht B., Klein H.P.: Ber.Dtsch.Keram.Ges., 55 /6/, 326 /1978/

134. Bernasconi J., Strassler S., Knecht B., Klein H.P., Menth A.: Solid State Commun., 21 /9/, 867 /1977/
135. Hozer L., Kamiński W., Szymański A.: Materiały XXII Conf. on Porcelain, Karlovy Vary, May 17-19 /1983/, s. 232
136. Hozer L., Szymański A.: Applied Mineralogy, Proceed. of ICAM '84, Feb. 22-25, Los Angeles, Calif. /1984/
137. Adler D., Shur M.S., Silver M., Ovshinsky S.R.: J.Appl.Phys., 51 /6/, 3289 /1980/
138. Adler D.: Int.Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, June 27-July 1, /1977/
139. Hower P.L., Gupta T.K.: J.Appl.Phys., 50 /7/, 4847 /1979/
140. Emtage P.R.: J.Appl.Phys., 48 /10/, 4372 /1977/
141. Mahan G.D., Levinson L.M., Philipp H.R.: Appl.Phys.Lett., 33 /9/, 830 /1978/
142. Mahan G.D.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 333
143. Lou L.F.: Appl.Phys.Lett., 36 /7/, 570 /1980/
144. Pike G.E.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager. H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 369
145. Pike G.E., Seager C.H.: J.Appl.Phys., 50 /5/, 3414 /1979/
146. Seager C.H.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 85
147. Selim F.A., Gupta T.K., Hower L., Carlson W.G.: J.Appl.Phys., 51 /1/, 765 /1980/
148. Salmon R., Bonnet J.P., Graciet M., Onillon M., Hagenmuller P.: Solid State Commun., 34, 301 /1980/
149. Graciet M., Salmon R., Hagenmuller P., Buchy F.: Nouv.J.Chim., 4 /1/, 29 /1980/
150. Eda K., Iga A., Matsuoka M.: J.Appl.Phys., 51 /5/, 2678 /1980/
151. Hayashi M., Haba M., Hirano S., Okamoto M., Watanabe M.: J.Appl.Phys., 53 /8/, 5754 /1982/
152. Moldenhauer W., Bather K.H., Brückner W., Hinz D., Böhling O.: Phys. Stat. Solidi, 67a /2/, 533 /1981/
153. Brückner W., Moldenhauer W., Hinz D.: Phys.Stat.Solidi, 59a /2/, 713 /1980/
154. Fils W.B.: Przewodnictwo jonowe metali i półprzewodników PWN, Poznań /1972/
155. Sato K., Takada Y., Maekawa H., Ototake M., Tominaga S.: Jpn.J.Appl.Phys., 19 /5/, 909 /1980/
156. Sato K., Takada Y., Takamura T., Ototake M.: Adv in Ceramics vol. 7, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The A.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1983/, s. 22
157. Sato K., Takada Y.: J.Appl.Phys., 53 /12/, 8819 /1982/
158. Gupta T.K., Carlson W.G.: J.Appl.Phys., 53 /11/, 7401 /1982/
159. Gupta T.K., Carlson W.G., Hall B.O.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 393
160. Gupta T.K., Carlson W.G.: J.Mater.Sci., 20, 3487 /1985/
161. Gupta T.K., Carlson W.G.: Adv. in Ceramics, vol. 7, ed. by M.F. Yan, A.H. Heuer, Copyr. by The Am.Ceram.Soc., Inc., Columbus, Ohio /1983/, s. 30
162. Philipp H.R., Levinson L.M.: ibid. s. 1
163. Takahashi K., Miyoshi T., Maeda K., Yamazaki T.: Grain Bondaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 399
164. Hozer L.: praca doktorska /1987/, niepublikowana
165. Biněsti D., Bonnet J.P., Onillon M., Salmon R.: Int.Conf. Science of Ceramics 13, Orleans 9-11 Sept. /1985/
166. Biněsti D., Tanouti B., Bonnet J.P., Onillon M., Salmon R.: 6th CIMTEC World Congress on Hightech Ceramics, Milan, 24-28 June /1986/, w druku
167. Kofstad P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York /1972/
168. van der Ziel A.: Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego, WN-T, Warszawa /1980/
169. Many A., Goldstein Y., Grover N.B.: Semiconductor Surfaces, North-Holland Publ. Co., Amsterdam /1971/
170. Gupta T.K., Mathur M.P., Carlson W.G.: J.Electron.Mater., 6 /5/, 483 /1977/
171. Manning J.R.: Diffusion Kinetic for Atoms in Crystals, D. van Nostrad Co. Inc., Princeton /1968/
172. Philipp H.R., Levinson L.M.: J.Appl.Phys., 50 /1/, 383 /1979/
173. Tomimuro H., Terasaki Y.: Jpn.J.Appl.Phys., 18 /8/, 1653 /1979/

174. Shirley C.G., Paulson W.M.: J.Appl.Phys. 50 /9/, 5782 /1979/
175. Gupta T.K., Carlson W.G., Hower P.L.: J.Appl.Phys., 52 /6/, 4104 /1981/
176. Eda K., Iga A., Matsuoka M.: Jpn.J.Appl.Phys., 18 /5/, 997 /1979/
177. Iga A., Matsuoka M., Masuyama M.: Jpn.J.Appl.Phys., 15 /9/, 1847 /1976/
178. Bowen L.J., Avella F.J.: J.Appl.Phys., 54 /5/, 2764 /1983/
179. Lee J.J., O'Brien J.K., Cooper M.S.: J.Appl.Phys., 48 /3/, 1252 /1977/
180. Seitz M.A., Hirthe R.W., Potter M.E.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 405
181. Iga A.: Jpn.J.Appl.Phys., 19 /1/, 201 /1980/
182. Shohata N., Yoshida J.: Jpn.J.Appl.Phys., 16 /12/, 2299 /1977/
183. Eda K., Matsuoka M.: Jpn.J.Appl.Phys., 16 /1/, 195 /1977/
184. Iga A., Matsuoka M., Masuyama T.: Jpn.J.Appl.Phys., 15 /6/, 1161 /1976/
185. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.: J.Appl.Electrochem., 7, 299 /1977/
186. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H.: J.Appl.Electrochem., 7, 393 /1977/
187. Yan M.F., Rhodes W.W.: Appl.Phys.Lett., 40 /6/, 536 /1982/
188. Yan M.F., Rhodes W.W.: J.Appl.Phys., 53 /12/, 8809 /1982/
189. Yan M.F., Rhodes W.W.: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by G.E. Pike, C.H. Seager, H.J. Leamy, Elsevier, Amsterdam /1982/, s. 357
190. Levinson L.M.: ibid., s. 363
191. Raccanelli A., Maddalena A.: J.Am.Ceram.Soc., 59 /9-10/, 425 /1976/





<http://rcin.org.pl>