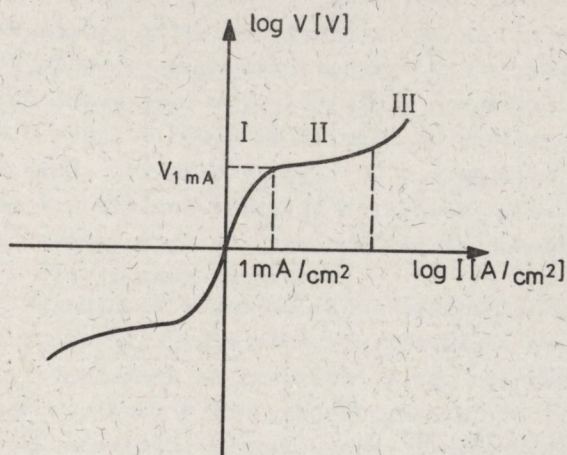


Rozmieszczenie dodatków tlenkowych w tworzywie warystorowym na bazie ZnO

1. WSTĘP

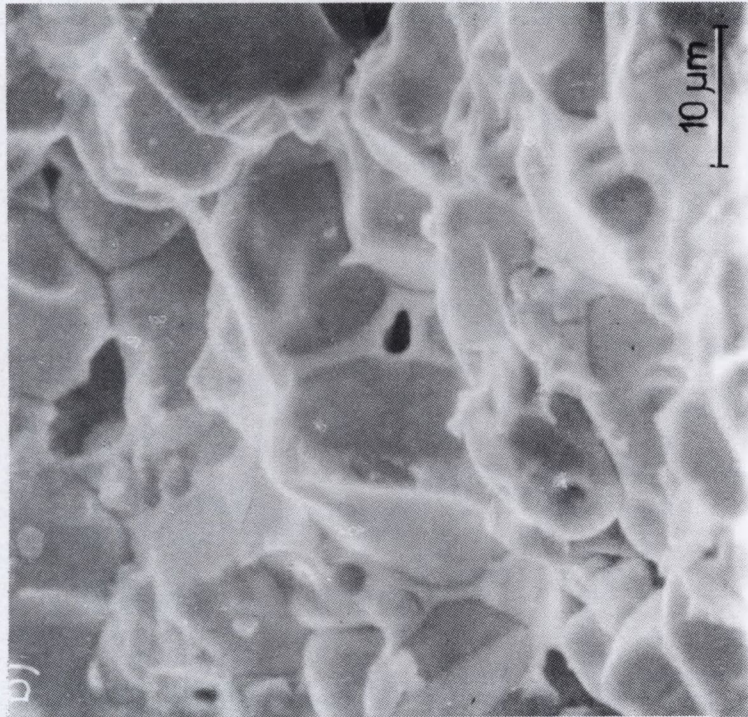
Jednym z przykładów zastosowań nowoczesnych materiałów ceramicznych z rozwijającej się obecnie grupy "high technology ceramics" są tworzywa warystory. Warystorem nazywa się element o nieliniowej charakterystyce prądowo-napięciowej przedstawionej na rys. 1.

Po osiągnięciu określonej wartości napięcia na warystorze następuje gwałtowny spadek jego rezystancji, przykładowo od $10\text{ M}\Omega$ do ok. 1Ω . Przyjmuje się umownie, że znaczny wzrost prądu rozpoczyna się od wartości napięcia oznaczonego na rys. 1 jako $V_{1\text{ mA}}$ (napięcia, przy którym gęstość prądu wynosi 1 mA/cm^2). Napięcie $V_{1\text{ mA}}$ nazywa się napięciem charakterystycznym warystora.



Rys. 1. Charakterystyka prądowo-napięciowa warystora na bazie ZnO. $V_{1\text{ mA}}$ - napięcie charakterystyczne

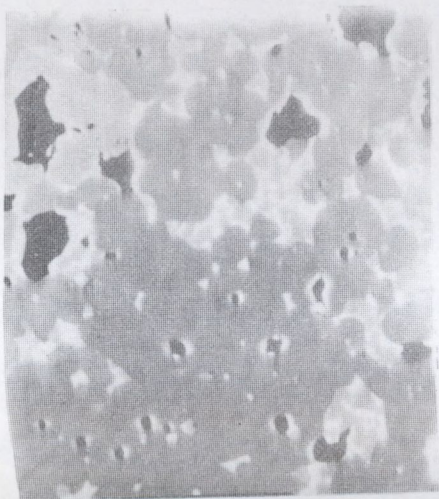
Warystory służą do niwelowania skutków krótkotrwałych przepięć w obwodach elektrycznych i tym samym do ochrony innych, wrażliwych na przepięcia elementów obwodu, takich jak diody, tranzystory, tyrystory, transformatory itd.



Rys. 2b. Mikrostruktura przelomu spieczonej próbki tworzywa wartytorowego. SEM 1800 x



Rys. 2a. Mikrostruktura powierzchni swobodnej spieczonej próbki tworzywa wartytorowego. SEM 3200x



Skład chemiczny



Ni_{K_L}1



Zn_{K_L}1



Bi_{L_L}1



Co_{K_L}1



Sb_{L_L}1



Mn_{K_L}1



Cr_{K_L}1

30 μm

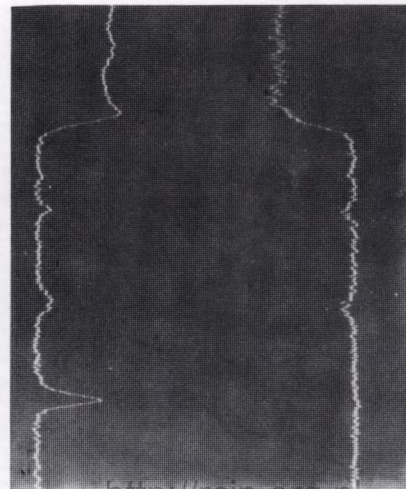
Rys. 3. Obraz zmian składu chemicznego oraz mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków w próbce tworywa warstworowego otrzymanego w ZWAR



Skład chemiczny

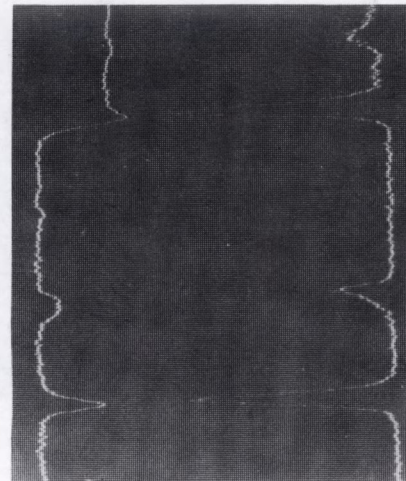
← Linia analizy

10 μm



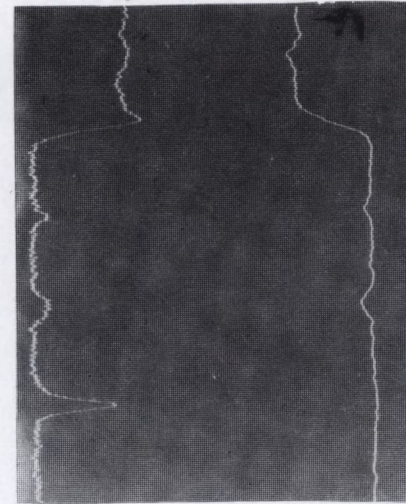
Zn K α 1

Ni K α 1



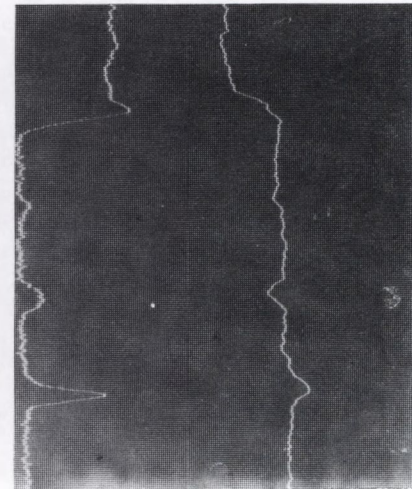
Zn K α 1

Bi L α 1



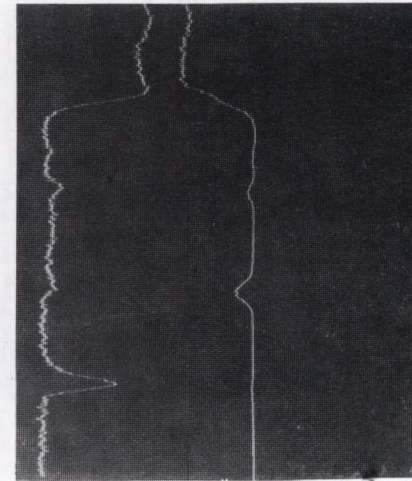
Zn K α 1

Mn K α 1



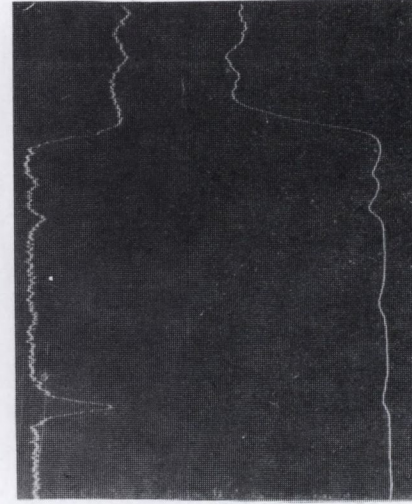
Zn K α 1

Co K α 1



Zn K α 1

Sb L α 1



Zn K α 1

Cr K α 1

Rys. 4. Analiza liniowa zawartości składników w tworzywie warstworowym otrzymanym w ZWAR



Topografia

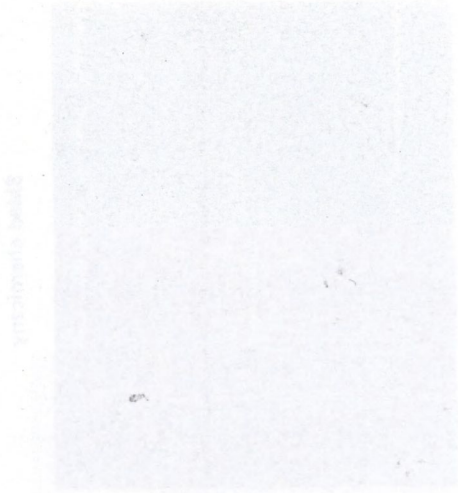


Skład chemiczny

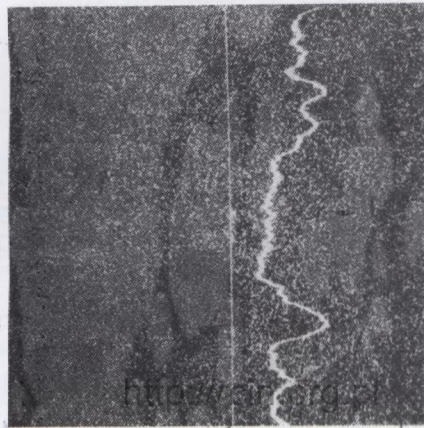


50 μ m

Wysokość skanowania



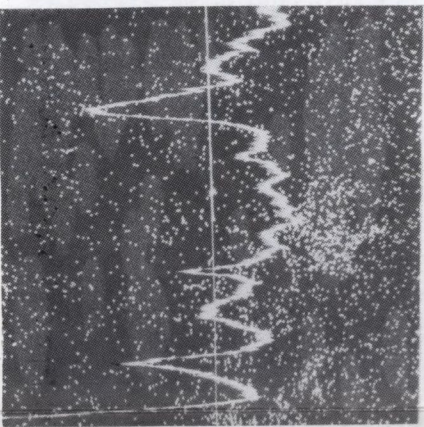
Wysokość skanowania



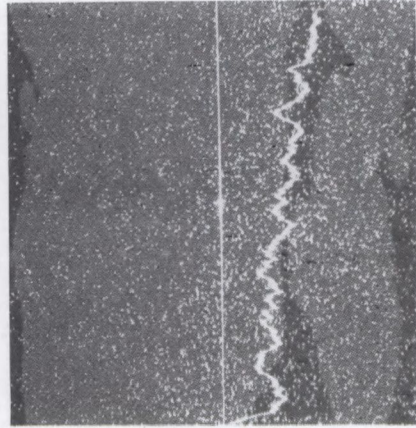
ZnK α 1



BiL α 1



MnK α 1



CoK α 1



SbL α 1



CrK α 1

Rys. 5. Obraz topografii powierzchni, zmian składu chemicznego i mapy rozmieszczenia pierwiastków w warstworze firmy Siemens. Przedstawiono również przebieg zmian koncentracji wzdłuż linii pokazanych na rysunkach

Tworzywa warystorowe są obecnie wytwarzane konwencjonalnymi technikami ceramicznymi z materiałów, których głównym składnikiem jest tlenek cynku [1]. Do ZnO są dodawane niewielkie ilości tlenków innych metali, takich jak: Bi, Co, Sb, Cr, Mn, Ni.

Odpowiednie rozmieszczenie tych dodatków w mikrostrukturze finalnie spieczonego tworzywa warunkuje wielkość nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej jako głównego parametru warystora [2].

Z charakteru mikrostruktury wynika bezpośrednio rodzaj mechanizmu przewodnictwa jaki dominuje w trakcie pracy warystora. Stwierdzono, że nieliniowość przewodnictwa jest związana ze strukturą granic ziarn ZnO [3]. Przypuszcza się, że mikrostruktura ma również istotne znaczenie w procesach degradacji charakterystyki prądowo-napięciowej pod wpływem długotrwałego obciążenia [4,5].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mikrostruktury warystorów z ZnO wytworzonych w ITME i Zakładach Wytwórczych Aparatury Wysokiego Napięcia ZWAR - Warszawa, oraz warystorów firmy Siemens. Badania te pozwalają na porównanie mikrostruktury warystorów różnych wytwórców i umożliwiają wyrobienie poglądu na związek mikrostruktury z własnościami tworzywa.

2. WYTWARZANIE PRÓBEK

Mieszanka zawierająca ZnO jako główny składnik i tlenki Bi, Sb, Co, Mn, Cr i Ni w ilościach 0,5-1% mol była mielona w młynku kulowym przez 24 h w wodzie. Uzyskano średnią wielkość ziarna mieszanki 1,1 μm . Po wysuszeniu w suszarce powietrznej dodawano 8% alkoholu poliwinylowego (roztwór 5%) i granulowano mieszaninę na sicie 0,5 mm. Następnie prasowano dyski o średnicy \varnothing 40 mm w formie stalowej, pod ciśnieniem 35 MPa, które finalnie spiekano w temperaturze 1470 K, w powietrzu, przez 1 h. Po spieczeniu średnica warystorów wynosiła 33 mm. Próbkę cięto za pomocą piły z nasypem diamentowym na plastry o grubości 2 mm, szlifowano i polerowano za pomocą krzemionki koloidalnej.

Z próbek warystorów firmy Siemens zdejmowano polewę z tworzywa sztucznego, zeszlifowywano elektrody i polerowano. Obserwacji mikrostruktury dokonywano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-2 i firmy JEOL i mikroskopy elektronowej JXA-3A i JXA-50 firmy JEOL.

Próbki przed badaniem pokryto cienką warstwą węgla o grubości ~ 20 nm.

3. WYNIKI BADAŃ

Typowy wygląd powierzchni swobodnej spieczonej próbki przedstawiono na rys. 2a. Widoczne są tu duże ziarna o wielkości ok. 10 μm stanowiące matrycę spięku oraz mniejsze kryształy o regularnych kształtach. Przełom próbki (rys. 2b) wykazuje obecność fazy międzyziarnowej na granicach ziarn matrycy. Na podstawie tego zdjęcia nie można stwierdzić, czy faza ta otacza w sposób ciągły ziarna matrycy.

Wykonano mapy rozkładu powierzchniowego poszczególnych pierwiastków, które przedstawiono na rysunku 3. Widoczne są szare ziarna stanowiące matrycę spieku. Obok nich występują ziarna o nieco jaśniejszym zabarwieniu i porównywalnej wielkości a także białe wydzielenia o znacznie mniejszych rozmiarach.

Czarne obszary na obrazie zmian składu chemicznego (rys. 3) zostały zidentyfikowane jako pory. Na podstawie map rozkładu można stwierdzić, że ziarna matrycy stanowią kryształy tlenku cynku zawierającego rozpuszczony tlenek kobaltu. Kobalt jest rozmieszczony równomiernie w całej objętości ceramiki. Spadek jego koncentracji jest widoczny oczywiście jedynie w porach. Ziarna o jaśniejszym zabarwieniu wykazują wzrost koncentracji Sb, Mn, Ni, Cr. Białe wydzielenia z kolei mają zwiększoną zawartość Bi. Występują one na granicach ziarn ZnO oraz w niektórych ziarnach o jaśniejszym zabarwieniu.

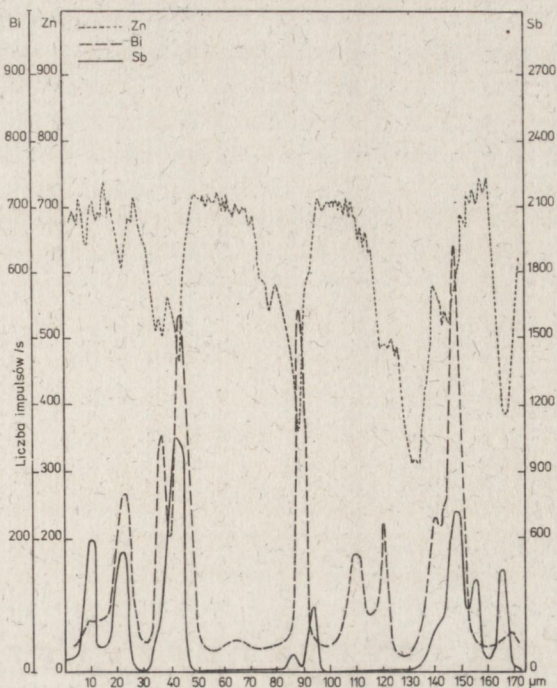
Bardziej szczegółowe informacje o rozmieszczeniu pierwiastków uzyskano po wykonaniu analizy liniowej zmian koncentracji wzdłuż linii przedstawionej na rys. 4. Na poszczególnych zdjęciach zamieszczono również przebieg zmian koncentracji Zn w celu ułatwienia identyfikacji położenia. Przy przechodzeniu przez białe wydzielenie zawarte w ziarnie o jaśniejszym zabarwieniu obserwuje się również wzrost koncentracji bizmutu. Z uwagi na wielkość tego wydzielenia (ok. 2 μm) można przypuszczać, że obszar wzbudzenia materiału przez wiązkę zawiera się również w sąsiednim ziarnie, co prowadzi do uzyskania informacji z dwóch obszarów.

Na rys. 5 przedstawiono wyniki analogicznych badań przeprowadzonych na próbce wykonanej z warystora firmy Siemens. W próbce tej nie stwierdzono obecności Ni. Podobnie jak w poprzedniej rozkład Co jest równomierny. W miejscach wzrostu koncentracji Bi jest widoczne również zwiększenie zawartości Sb, Cr i Mn. Może to świadczyć o częściowym rozpuszczeniu się tych pierwiastków w fazie, której głównym składnikiem jest Bi. Analogicznie do poprzedniej próbki obserwuje się występowanie wydzieleni zawierających Sb, Cr, Mn a nie zawierających Bi.

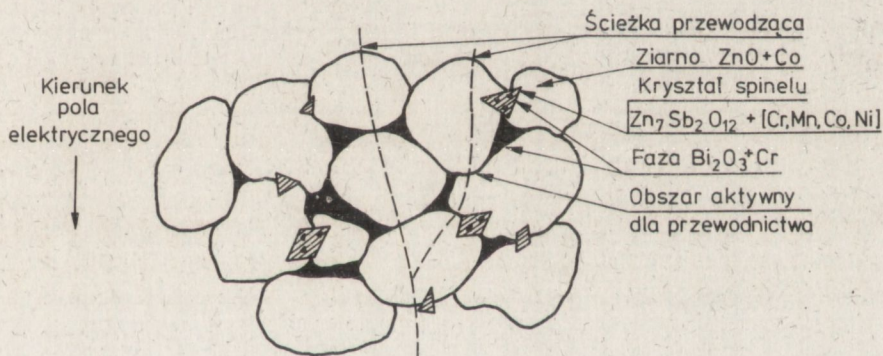
Na rys. 6 przedstawiono wyniki analizy liniowej rozmieszczenia Zn, Sb i Bi w próbce warystora firmy Siemens. Otrzymane wykresy pozwoliły na przeanalizowanie segregacji tych pierwiastków wzdłuż linii przechodzącej przez większą ilość ziarn ZnO. Na rys. 6 pokazano reprezentatywny fragment wykonanego wykresu. W niektórych miejscach próbki obserwuje się równoczesny wzrost koncentracji Sb i Bi. W innych miejscach wzrasta koncentracja tylko jednego z tych pierwiastków.

4. Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że mikrostruktura badanych próbek jest w zasadzie zgodna z opisami prezentowanymi w literaturze. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury, tworzywa warystorowego na bazie ZnO pokazano na rys. 7.



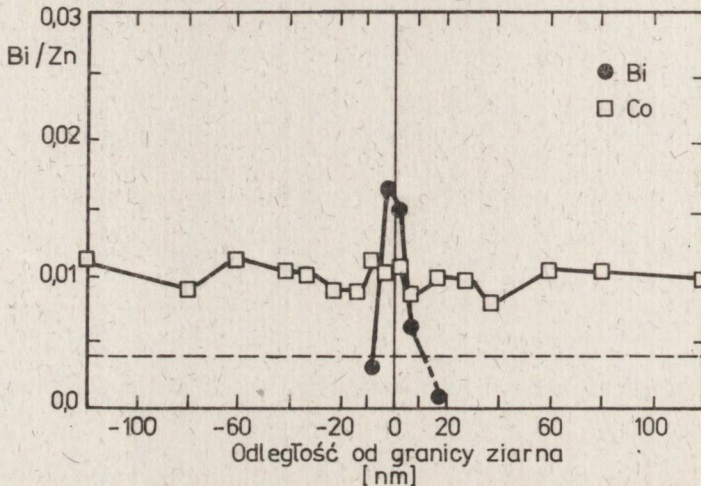
Rys. 6. Liniowy rozkład pierwiastków (Zn, Sb, Bi) w próbce warystora firmy Siemens



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie mikrostruktury tworzywa warystorowego na bazie ZnO

Matrycę spieku stanowią ziarna ZnO zawierające rozpuszczony Co. Na granicach tych ziarn występuje nieciągłe rozmieszczona faza Bi_2O_3 zawierająca rozpuszczony Cr, Mn, Co i Ni. Widoczne są również kryształy zawierające głównie Sb i Zn z dodatkami pozostałych pierwiastków z wyjątkiem Bi. Wydzielenia Bi_2O_3 znajdują się również w tych kryształach. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić,

że w badanych próbkach nie występuje faza międzyziarnowa Bi_2O_3 otaczająca w sposób ciągły ziarna ZnO . Jak to przedstawiono na rys. 7 występuje ona głównie w narożach ziarn ZnO i tylko na niektórych granicach podwójnych. Fazę tę stanowi krystaliczny tlenek bizmutu, co zostało potwierdzone za pomocą badań dyfrakcji rentgenowskiej, nie omawianych w niniejszej pracy. Na dyfraktogramie otrzymuje się wyraźne piki krystalicznego Bi_2O_3 . W zależności od składu i obróbki cieplnej próbek obserwuje się występowanie różnych odmian polimorficznych tlenku bizmutu.



Rys. 8. Wzrost koncentracji atomów Bi na granicy ziarna ZnO nie zawierającej dyskretnej fazy międzyziarnowej (STEM, 500000x)

Dodatki rozpuszczone w Bi_2O_3 występują więc w ilościach na tyle małych, że nie powodują one znaczących zmian jego struktury krystalicznej. Badania faz Bi_2O_3 w spieku tworzywa warystorowego są prowadzone w chwili obecnej.

Z uwagi na wysoką rezystywność Bi_2O_3 uważa się, że przewodzenie elementu odbywa się przez granice ziarn nie zawierające fazy międzyziarnowej, jak to pokazano na rys. 7. Na aktywnych w procesie przewodnictwa granicach ziarn, za pomocą wyrafinowanych metod badawczych (STEM - transmisyjny, skanningowy mikroskop elektronowy, powiększenie 500000x) stwierdzono występowanie zwiększonej koncentracji Bi - koncentracja ta jest mierzona jako stosunek ilości Bi/Zn [6,7]. Publikowane ostatnio modele mechanizmów przewodnictwa ten wzrost koncentracji Bi wymieniają jako jedną z podstawowych przyczyn powstawania nieliniowego przewodnictwa tworzyw warystorowych (rys. 8). Badania granic ziarn o tak niewielkich zmianach struktury są jednak ze względu na zbyt małą rozdzielność niemożliwe do wykonania za pomocą konwencjonalnych metod badawczych.

Kryształy o jaśniejszym zabarwieniu zawierające głównie Sb i Zn z dodatkami pozostałych pierwiastków z wyjątkiem Bi są najprawdopodobniej kryształami spinelu $Zn_7Sb_2O_{12}$, szeroko opisywanymi w literaturze [8,9]. Zgodnie z obecnie przyjętymi poglądami nie odgrywają one istotnej roli w kształtowaniu charakterystyki prądowo-napięciowej. Główną ich rolę jest hamowanie rozrostu ziarn ZnO w trakcie spiekania.

Przeprowadzone badania doprowadziły do wniosku, że otrzymane tworzywa warystorowe są ze względu na charakter mikrostruktury niemal identyczne jak tworzywo produkowane przez firmę Siemens. W procesie technologicznym doprowadzono do uzyskania analogicznego rozmieszczenia poszczególnych składników. Jedyną zauważoną różnicą było występowanie w próbkach wytwarzanych w ZWAR wydzieleni Bi_2O_3 wewnątrz kryształów spinelu. Wydaje się jednak, że fakt ten nie powinien wpływać na właściwości elektryczne tworzywa z uwagi na nieaktywność kryształów spinelu w procesie przewodnictwa.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować Pani Mirosławie Kobylańskiej ze ZWAR - Warszawa za udostępnienie próbek do badań.

(Tekst dostarczono 1986.10.28.)

LITERATURA

1. Matsuoka M.: Jpn.J.Appl.Phys. 10 (6), 736 (1971).
2. Hozer L.: Materiały Elektroniczne 4 (52), 7 (1985).
3. Mahan G.D.: J.Appl.Phys. 50 (4), 2799 (1979).
4. Eda K.W: Grain Boundaries in Semiconductors, ed. by Leamy H.J. Pike G.E. Seager G.H., Elsevier (1982).
5. Hozer L.: materiały nie publikowane
6. Kingery W.D. van der Sande J.B. Mitamura T.: J.Am.Ceram.Soc. 62 (3-4), 221 (1979).
7. Chiang Yet-Ming, Kingery W.D. Levinson L.M.: J.Appl.Phys. 53 (3), 1765 (1982).
8. Inada M.: Jpn.J.Appl.Phys.: 19 (3), 409 (1980).
9. Inade M.: Jpn.J.Appl.Phys.: 17 (1), 1 (1978).